

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Multichromophore Farbsysteme auf Basis der
Perylenbisimide mit linear und orthogonal
orientierten Übergangsdipolmomenten –
Resonanz-Energie-Transfer zwischen räumlich nahe
stehenden Chromophoren**

von

ANDREAS MARTIN WALTER

aus

Starnberg

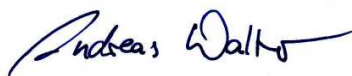
2011

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung der Ludwig-Maximilians-Universität München vom 29.01.1998 (in der Fassung der sechsten Änderungssatzung vom 16. August 2010) von Professor Dr. Heinz Langhals betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Andreas Walter', with a stylized flourish at the end.

Andreas M. Walter

Dissertation eingereicht am 06.05.2011

1. Gutachter: Professor Dr. Heinz Langhals
2. Gutachter: Professor Dr. Paul Knochel

Mündliche Prüfung am 13.07.2011

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 2008 bis April 2011 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Heinz Langhals.

Mein besonderer Dank gilt Ihnen, Herr Prof. Dr. Heinz Langhals für die freundliche Aufnahme in Ihren Arbeitskreis, die interessante Themenstellung, die ausgezeichnete fachliche Unterstützung, die stetige Diskussionsbereitschaft und das stets entgegengebrachte Vertrauen während der drei für mich sehr wertvollen und unvergesslichen Jahren.

Bei Herrn Prof. Dr. Paul Knochel bedanke ich mich recht herzlich für die Übernahme des Koreferats.

Bei meinen Arbeitskreiskollegen Sandra Christian, Patricia Braun, Alexander Hofer und Sherif Aly Abdel Moez möchte ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre bedanken. Insbesondere gilt mein Dank den ehemaligen Mitgliedern Armin Pfreintner, Andreas Obermeier und Tim Pust für ihre große Diskussions- und Hilfsbereitschaft in fachlichen Fragen, sowie die lockere und kollegiale Laboratmosphäre. Meinen ganz besonderen Dank möchte ich jedoch meinem Laborkollegen und sehr guten Freund Andreas Esterbauer aussprechen, der mir im täglichen Arbeitsleben und außerhalb des Laboralltags sehr viele humorvolle und motivierende Stunden bereitetet und dessen Hilfe und Unterstützung ich mir in jeder Lage und zu jeder Zeit sicher sein konnte. Vielen Dank für die großartige Zeit vom Studium bis heute, und natürlich für den Hauptteil der Korrekturarbeit.

Auch meiner Auszubildenden Carola Draxler und meinen Forschungspraktikanten Monika Lacher, Katharina Förg, Maria Götz und insbesondere Torben Schlücker und Andreas Nordheider sei an dieser Stelle gedankt.

Zusätzlich bedanke ich mich herzlich bei meinem sehr geschätzten Kooperationspartner aus der Physik, Igor Pugliesi, der nicht nur hervorragende Arbeit bei den Messungen und Auswertungen der transienten Absorptionsspektren geleistet hat, sondern auch durch seine freundliche und humorvolle Art sehr zu einer Verfestigung des Kooperationsverhältnisses beigetragen hat.

Besonderer Dank gebührt auch meiner lieben Kollegin und Freundin Marianne Rotter, die neben den aufmunternden Kaffee-Pausen auch für ausgezeichnete Arbeit bei Messung und Auswertung der Röntgendiffraktogramme verantwortlich war.

Ebenfalls ein großes Dankeschön an Silvia Zimdars aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Paul Knochel, für die fachliche Zusammenarbeit und die Bereitstellung von zahlreichen Substanzen.

Für die zahlreichen Analysen und Messungen möchte ich mich bei folgenden Personen recht herzlich bedanken: Frau Claudia Dubler und Herrn Dr. David Stephenson sei für die Aufnahme von NMR-Spektren ebenso gedankt, wie Frau Sonja Kosak, Brigitte Breitenstein und Herrn Armin Andres für die Durchführung der Massenspektrometrie. Vielen Dank auch an das Labor der Mikroanalytik mit Frau Gertraud Käser und Herrn Robert Eicher.

Mein ganz persönlicher und herzlichster Dank gilt meinen Eltern, Ilona und Christoph Walter, die mir das Studium und somit auch die Promotion ermöglicht haben. Danke vielmals für Eure Unterstützung und Hilfe während dieser Zeit!

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin Isabelle von ganzem Herzen bedanken. Durch Deine Liebe und Unterstützung während des letzten Jahres gabst Du mir viel Kraft und Stärke für den Endspurt.

ANDREAS WALTER

Meiner Familie

1	Allgemeiner Teil	0
1.1	Fluoreszenzfarbstoffe auf Basis von Perylenbisimiden und Kern-erweiterten Derivaten	1
1.1.1	Farbmittel vom Altertum bis ins 21. Jahrhundert	1
1.1.2	Die Farbstoffklasse der Perylene.....	2
1.2	Förster Resonanz Energie Transfer (FRET).....	7
1.3	Problemstellung.....	9
2	Theoretischer Teil	11
2.1	Katalyse von Kondensationsreaktionen primärer aromatischer Amine mit Perylen-Säureanhydriden zu Perylenbisimiden	11
2.1.1	Konventionelle Methoden zur Darstellung leichtlöslicher Perylenbisimide.....	11
2.1.1.1	Darstellung eines symmetrisch substituierten Perylenbisimids mit sterisch anspruchsvollem aromatischen Rest	12
2.1.1.2	Darstellung symmetrisch substituierter Perylenbisimide mit verzweigtem aliphatischen Rest.....	13
2.1.1.3	Weitere Funktionalisierung von S-13 (3)	15
2.1.1.4	Grenzen und Nachteile beider Methoden.....	16
2.1.2	Optimierung der Kondensationsreaktion aromatischer Amine mit Säureanhydriden von Perylenderivaten.....	17
2.1.2.1	Das Konzept	18
2.1.2.2	Die Modellreaktion	18
2.1.2.3	Lösemiteileinfluss	19
2.1.2.4	Homogene Übergangsmetallkatalyse	20
2.1.2.5	Übergangsmetallkatalysatoren	20
2.1.2.6	Reaktionsmechanismus der Kondensationsreaktion	21
2.1.2.7	Das Screening.....	22
2.1.2.8	Ergebnisse des Screenings	27
2.1.3	Anwendbarkeit für die Synthese bichromophorer Perylenderivate	29
2.2	Entwicklung einer effizienten Synthesemethode zur Darstellung von Terrylenbisimiden	32
2.2.1	Darstellung von Terrylenbisimiden nach der „Green-Route“.....	32
2.2.2	Optimierung der Synthese von Terrylenbisimiden nach der „Green-Route“-Methode.....	33
2.2.2.1	Die Modellreaktion	33

2.2.2.2	Darstellung der Kopplungskomponenten.....	34
2.2.2.3	Kopplung der Komponenten unter Variation der Bedingungen	35
2.2.2.4	Einfluss der Bromierung einer Kopplungsstelle des Perylenmonoimids.....	38
2.2.2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Syntheseoptimierung	41
2.3	Ein-/Ausschalten der Fluoreszenz von Perylenbisimiden mittels elektronenreichen Methoxy-Substituenten	43
2.4	Darstellung multichromophorer Breitband-Fluoreszenzfarbstoffe zur Untersuchung intramolekularer Energieübertragungsmechanismen und Anwendung als Fluoreszenzstandardverbindungen	56
2.4.1	Perylenfarbstoffe als Fluoreszenzstandardverbindungen.....	56
2.4.2	Synthese von multichromophoren Farbsystemen für die Anwendung als Breitband-Fluoreszenz-Standardverbindung im längerwelligen Spektralbereich des sichtbaren Lichts	60
2.4.2.1	Synthese einer bathochrom absorbierenden Chromophor-Spezies durch laterale Kernerweiterung von S-13 (3)	60
2.4.2.2	Darstellung eines linear orientierten bichromophoren Breitband-Fluoreszenzfarbstoffs im Absorptionsbereich von 400 bis 620 nm.....	63
2.4.2.3	Darstellung eines linear orientierten bichromophoren Breitband-Fluoreszenzfarbstoffs im Absorptionsbereich von 400 bis 700 nm.....	66
2.4.2.4	Darstellung eines linear orientierten bichromophoren Breitband-Fluoreszenzfarbstoffs im Absorptionsbereich von 480 bis 700 nm.....	77
2.5	FRET in orthogonal angeordneten Chromophoren.....	81
2.5.1	Entwicklung eines hetero-bichromophoren Farbsystems mit orthogonal orientierten Übergangsdipolmomenten	82
2.5.2	Optische Untersuchung von orthogonal angeordneten hetero-bichromophoren Farbsystemen mit Hilfe der Transienten Absorptionsspektroskopie	89
2.5.2.1	Transiente Absorptionsspektroskopie	89
2.5.2.2	Das Sub-50 fs Breitband-Absorptionsspektroskopie Experiment.....	89
2.5.2.3	Die Dynamik des Energietransfers im Modellsystem 43	91
2.5.2.4	Untersuchung von hetero-bichromophoren Farbsystemen mit minimalem Überlappungsintegral	109
2.5.2.5	Untersuchung eines hetero-bichromophoren Farbsystemes mit minimalem Überlappungsintegral und orthogonal angeordneten Übergangsdipolmomenten	114

2.5.2.6	Minimierung des spektralen Überlappungsintegrals eines bichromophoren Farbsystems durch Rotverschiebung des Akzeptors	127
2.6	Amorphe funktionale Fluoreszenzfarbstoffe auf Basis der Perylenbisimide	131
2.6.1	9,9'-Spirobifluoren-funktionalisierte Perylenfarbstoffe	132
2.6.2	Benzothiadiazol- und Benzoxadiazol-funktionalisierte Perylenfarbstoffe — amorphe bichromophore Farbsysteme	145
2.6.2.1	Orthogonal angeordnete bichromophore Farbsysteme	147
2.6.2.2	Linear angeordnete bichromophore Farbsysteme	160
3	Zusammenfassung	187
4	Experimenteller Teil	189
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken	189
4.2	Analytik	190
4.3	Synthesevorschriften für die dargestellten Verbindungen	191
4.3.1	Synthese von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Chromophoren im Rahmen der Syntheseoptimierungen aus den Kapiteln 2.1 und 2.2	191
4.3.1.1	2,9-Bis-(2,5-di- <i>tert</i> -butyl-phenyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (2)	191
4.3.1.2	2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>] diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (12)	193
4.3.1.3	9,9'-(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylen)bis(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>] diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (13)	195
4.3.1.4	2-(1-Heptyloctyl)-11-(1-nonyldecyl)-benzo[13,14]pentapheno[3,4,5- <i>def</i> ;10,9,8- <i>d'e'f'</i>] diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (16)	197
4.3.2	Synthese von Farbsystemen zur Untersuchung des Mechanismus der Fluoreszenzlöschung in methoxyphenyl-substituierten Perylenbisimiden	199
4.3.2.1	2-(3-Methoxyphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>] diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (23)	199
4.3.2.2	2-(4-Methoxyphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>] diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (24)	201
4.3.2.3	2-Phenyl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>] diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (25)	203
4.3.3	Synthese von linear angeordneten hetero-bichromophoren Farbsystemen	205
4.3.3.1	2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>] diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ;11 <i>H</i>)-tetraon (4)'	205

4.3.3.2	OBISIM-MIMA (30).....	207
4.3.3.3	2-{2-(1-Hexylheptyl)-9-ylanthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon}-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-11-(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ;11 <i>H</i>)-tetraon (31)	209
4.3.3.4	2-(2,3,5,6-Tetramethylphenyl)benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3-dion (34)	212
4.3.3.5	2-[4-(1,3-Dioxo-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isochinolin-2-(3 <i>H</i>)-yl)-2,3,5,6-tetramethylphenyl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (32)	214
4.3.3.6	2-(1-Nonyldecyl)-benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3-dion (14)	216
4.3.3.7	2-(1-Nonyldecyl)-1 <i>H</i> -benzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion (20).....	217
4.3.3.8	2,11-Bis(1-nonyldecyl)-benzo[13,14]pentapheno[3,4,5- <i>def</i> :10,9,8- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (7)	219
4.3.3.9	11-(1-Nonyldecyl)-1 <i>H</i> -benzo[13,14]isochromeno[6',5',4':8,9,10]pentapheno[3,4,5- <i>def</i>]isochinolin-1,3,10,12(11 <i>H</i>)-tetraon (39).....	221
4.3.3.10	2-{2-(1-Hexylheptyl)-9-ylanthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon}-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-11-(1-nonyldecyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5- <i>def</i> :10,9,8- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (33)	223
4.3.3.11	2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-11-(1-nonyldecyl)-benzo[13,14]pentapheno[3,4,5- <i>def</i> :10,9,8- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (41)	225
4.3.3.12	2-{2-(1-Nonyldecyl)-9-ylbenzo[13,14]pentapheno[3,4,5- <i>def</i> :10,9,8- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon}-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-11-(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ;11 <i>H</i>)-tetraon (42).....	227
4.3.3.13	2-(4-2,1,3-Benzoxazophenyl)-11-(1-nonyldecyl)-benzo[13,14]pentapheno[3,4,5- <i>def</i> :10,9,8- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (57)	229
4.3.3.14	4-Phenylbenzo[<i>c</i>][1,2,5]oxadiazol (55).....	231
4.3.4	Synthese von bichromophoren Farbsystemen mit orthogonal gestellten Übergangsdipolmomenten	233
4.3.4.1	1,2,4,5-Tetramethyl-3-nitrobenzol (36)	233
4.3.4.2	2,3,5,6-Tetramethylanilin (37)	234

4.3.4.3	2-(2,3,5,6-Tetramethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (35)	235
4.3.4.4	2-(2,5-Dimethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (54)	237
4.3.4.5	2-(4-Aminophenyl)-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (47)	239
4.3.4.6	2-(4-Amino-2,5-dimethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (51)	241
4.3.4.7	6-(2,3,5,6-Tetramethylphenyl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (46).....	243
4.3.4.8	6-(2,5-Dimethylphenyl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (53).....	245
4.3.4.9	6-Phenyl-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (49)	247
4.3.4.10	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6[4'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]2,3,5,6-tetramethylphenyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11 (2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (43).....	249
4.3.4.11	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6[4'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]2,5-dimethylphenyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11 (2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (52).....	252
4.3.4.12	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6[4'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]phenyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11 (2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (48).....	255
4.3.4.13	6-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (60).....	258
4.3.4.14	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-[6-(4'-(Benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3-dion)]-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11 (2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (59).....	260

4.3.4.15	2-(2,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl)-1 <i>H</i> -benzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion (62)	262
4.3.4.16	Benzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochromen-1,3-dion (63)	264
4.3.4.17	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-[6-(4'-(benzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion)]-2,3,5,6-tetramethylphenyl-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (61)	266
4.3.4.18	2-(2,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl)-11-(1-nonyldecyl)-benzo[13,14]pentapheno[3,4,5- <i>def</i> :10,9,8- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (64)	269
4.3.4.19	2-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-11-(1-nonyldecyl)-benzo[13,14]pentapheno[3,4,5- <i>def</i> :10,9,8- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (40)	271
4.3.4.20	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6[4'-(3,8,9,10-tetrahydro-11-(1-nonyldecyl)benzo[13,14]pentapheno1,3,8,10-tetraoxoanthra[3,4,5- <i>def</i> :10,9,8- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-yl-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (58)	273
4.3.4.21	5,8-Bis-nonyloxybenzo[<i>de</i>]isochromen-1,3-dion (68)	276
4.3.4.22	2-(1-Nonyldecyl)-5,8-bis-nonyloxybenzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3-dion (69)	278
4.3.5	Amorphe funktionale Fluoreszenzfarbstoffe	280
4.3.5.1	Synthese von 9,9'-Spirobifluoren-funktionalisierten Perylenfarbstoffen	280
4.3.5.1.1	2-(9,9'-Spirobi[fluoren]-7-yl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion (73)	280
4.3.5.1.2	2-(9,9'-Spirobi[fluoren]-7-yl)-1 <i>H</i> -benzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion (74)	282
4.3.5.1.3	2-(9,9'-Spirobi[fluoren]-7-yl)-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (75)	284
4.3.5.1.4	2-(9,9'-Spirobi[fluoren]-7-yl)-11-(1-nonyldecyl)benzo[13,14] pentapheno[3,4,5- <i>def</i> :10,9,8- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (76)	286
4.3.5.1.5	2-(9,9'-Spirobi[fluoren]-7-yl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (77)	288
4.3.5.2	Synthese von Benzothiadiazol- und Benzoxadiazol-funktionalisierten Perylenfarbstoffen	291
4.3.5.2.1	6-(4-(Benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-4-yl)phenyl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-	

	1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (81).....	291
4.3.5.2.2	6-(4-(Benzo[<i>c</i>][1,2,5]oxadiazol-4-yl)phenyl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (82).....	294
4.3.5.2.3	6-(5-(Benzo[<i>c</i>][1,2,5]oxadiazol-4-yl)pyridin-2-yl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (85).....	296
4.3.5.2.4	6-(5-(Benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-4-yl)pyridin-2-yl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (86).....	299
4.3.5.2.5	6-(3-(Benzo[<i>c</i>][1,2,5]oxadiazol-4-yl)phenyl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (87).....	302
4.3.5.2.6	2-(4-(Benzo[<i>c</i>][1,2,5]oxadiazol-4-yl)phenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (89)	304
4.3.5.2.7	2-(5-(Benzo[<i>c</i>][1,2,5]oxadiazol-4-yl)pyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (90) ...	306
4.3.5.2.8	2-(3-(Benzo[<i>c</i>][1,2,5]oxadiazol-4-yl)phenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (92) ...	308
4.3.5.2.9	2-(4-(Benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-4-yl)phenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (95) ...	310
4.3.5.2.10	2-(5-(Benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-4-yl)pyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (96) ...	312
4.3.5.2.11	2-(4-(Benzo[<i>c</i>][1,2,5]oxadiazol-4-yl)phenyl)-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (98) ...	314
4.3.5.2.12	8-(Benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-2-(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -benzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion (100).....	316
4.3.5.2.13	8-(4-(Benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-4-yl)phenyl)-2-(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -benzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion (101)	318
5	Anhang	321
5.1	Nomenklatur der aufgeführten Verbindungen	321
5.2	Einheiten und Abkürzungen	322
5.3	Abbildungsverzeichnis	324
5.4	Literaturverzeichnis.....	335

1 Allgemeiner Teil

1.1 Fluoreszenzfarbstoffe auf Basis von Perylenbisimiden und Kern-erweiterten Derivaten

1.1.1 Farbmittel vom Altertum bis ins 21. Jahrhundert

Farbstoffe bereichern und faszinieren die Menschheit seit Jahrtausenden. Bereits vor mehr als 30.000 Jahren waren Zeichnungen (z.B. Wandmalereien in der spanischen Altamira Höhle) mit Hilfe von Farbpigmenten Ausdruck der Kreativität des Menschen. Aus der gleichen Zeit stammen auch einige Höhlengemälde, die in Frankreich gefunden wurden und vor allem Funde im östlichen Mittelmeerraum, die Zeugnisse der damals weit verbreiteten Kunst der prä-antiken, farbigen Malerei sind.¹ Neben den künstlerischen Gestaltungen stellte im Mittelalter das Färben von Kleidungsstücken und Talaren (v.a. mit Purpur) eine wichtige Anwendung dar. Sie waren Ausdruck eines hohen sozialen Status.² Nicht zuletzt war das Färben von Keramiken mit den damals verfügbaren farbgebenden Substanzen weit verbreitet. Vor etwa 4000 Jahren wurde von den Ägyptern das Prinzip der Küpfenfärberei mit dem heute noch vielfach verwendeten Farbstoff Indigo entwickelt. Als weitere in der Antike entwickelte Färbetechnik ist die Beizenfärbung mit Alizarin in Form von Türkischrot zu nennen.

Erste Synthesestrategien zur industriellen Farbstoffherstellung wurden Anfang des 18. Jahrhunderts erfolgreich ausgearbeitet. Sie ermöglichten die Produktion von Berliner Blau (*Diesbach*, 1704), Mauvein (*Perkin*, 1856) und Indigo (*Bayer*, 1878) in großen Mengen. Daraufhin folgte ein massiver wissenschaftlicher Fortschritt mit zahlreichen industriellen Entwicklungen, mit deren Hilfe eine große Vielfalt an diversen Farbstoffen entstand, die auch im heutigen Zeitalter noch in vielen Bereichen des Lebens eingesetzt werden. Deutschland nahm damals, durch den raschen Aufschwung einiger namhafter Unternehmen wie *BASF*, *Bayer*, *Hoechst* oder *Agfa*, die Rolle der technologie- und marktführenden Nation im Bereich der synthetischen Farbstoffchemie ein.³

Die Hauptanwendungen von Farbstoffen in der heutigen Zeit liegen nach wie vor im ästhetischen Bereich, wie beispielsweise der Textilfärberei, der Lackindustrie (v.a. Autolacke), Druckverfahren oder in der Lebensmittelindustrie. Jedoch haben seit den letzten 20 Jahren so genannte „Funktionelle Farbstoffe“ zunehmend an Bedeutung gewonnen. Hierbei handelt es sich um spezielle Farbmittel, die nicht im ästhetischen, sondern im technischen Bereich Anwendung finden. Hierzu zählt der Einsatz in Farbstofflasern^{4,5}, Fluoreszenzmarkern in der Genetik und Biotechnologie⁶, Fluoreszenzsolarkollektoren⁷ sowie opto-elektronischen Bauteilen⁸, zum Beispiel Schalter für die Datenspeicherung oder OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*) zu Beleuchtungszwecken in Displays und Bildschirmen. Die Verwendung als solche erfordert meist eine molekulare Anpassung der Farbstoffstruktur, so dass die gezielte Modifikation von Farbstoffen und Farbstoffsystemen immer mehr an Bedeutung gewinnt.

Grundlage der Farbigkeit sind stets Farbmittel bzw. Chromophore. In der Farbstoffchemie gibt es jedoch präzisere Definitionen. So unterteilt man Farbmittel generell in Farbstoffe und Pigmente. Während Farbstoffe in ihrem Anwendungsmedium gut solvatisiert sind und idealer Weise in molekulardisperser Form vorliegen, sind Pigmente unlösliche Substanzen und liegen partikulär in Form von Kristalliten vor, die in Dispersionen auf die jeweiligen Gegenstände aufgebracht werden.

1.1.2 Die Farbstoffklasse der Perylene

Die im Mittelpunkt dieser Arbeit stehende Farbstoffklasse der Perylene bietet zahlreiche Möglichkeiten der molekularen Funktionalisierung und daher ein breites Anwendungsspektrum in wissenschaftlichen und technischen Bereichen. Perylenfarbstoffe wurden im Jahr 1913 von *Kardos*⁹ entdeckt und aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit wegen Aggregation der Moleküle - verursacht durch „ π -Stacking“ - lange Zeit nur als Küpenfarbstoffe verwendet.¹⁰ Die Möglichkeit zur Entwicklung und Kommerzialisierung der Farbstoffe als Pigmente und Fluoreszenzfarbstoffe wurde erst 1959 von *Geissler* und *Remy*¹¹ erkannt. Durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen konnte die Aggregation deutlich verringert und dadurch die Löslichkeit enorm gesteigert werden. Somit konnte die Eigenschaft als Fluoreszenzfarbstoff genutzt und dank der ungewöhnlich hohen Stabilität weiterentwickelt und funktionalisiert werden. Die hohe Löslichkeit wurde erreicht, indem *H. Langhals et al.*¹² ein aromatisches Amin mit sterisch anspruchsvollen Gruppen, das 2,5-Di-*tert*-butylanilin (im Weiteren als **R-10-**

Amin bezeichnet) in einer Kondensationsreaktion mit Perylenbisanhydridⁱ (**1**) bei hoher Temperatur zum *N,N'*-Di-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimidⁱⁱ (**2**) (siehe **Abb. 1**) umgesetzt. Somit war der Weg zu gut löslichen, im großen Maßstab darstellbaren und weiter modifizierbaren Perylenbisimiden geebnet.

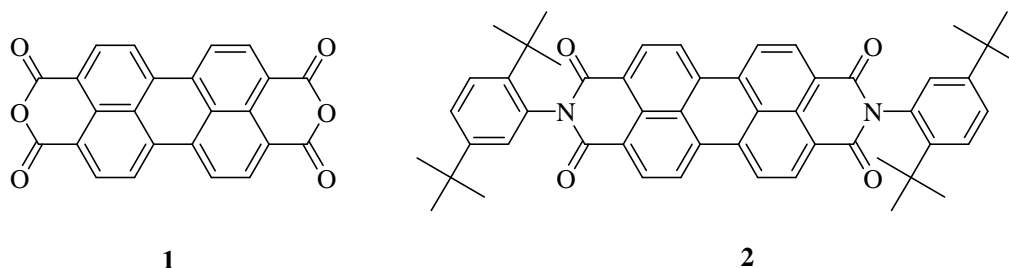


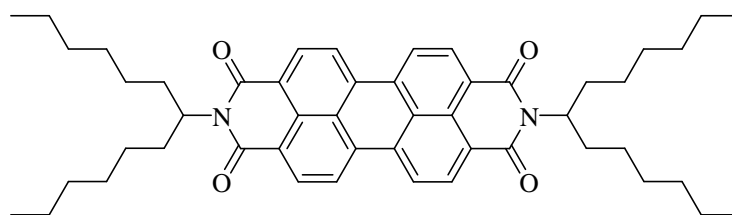
Abbildung 1: Strukturen von: links: Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**); rechts: *N,N'*-Di-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**2**).

Ein weiterer Meilenstein wurde gelegt, als *H. Langhals et al.*¹³ symmetrische langkettig *sek*-Alkylamine sog. „Schwalbenschwanz“-Reste (oder engl.: „swallow-tail“) anstelle des **R-10-Amins (8)**, das als aromatisches Amin auch leichter oxidierbar ist, für die Darstellung der Perylenbisimide entwickelte, und eine noch effizientere Löslichkeitssteigerung erreichte. Dabei stellte sich das 1-Hexylheptylamin wegen seiner vorzüglichen Handhabbarkeit (Löslichkeitsvermögen und Kristallisationsfähigkeit) als optimal heraus. Das durch Kondensation mit **1** erzeugte *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)ⁱⁱⁱ (**3**) (im Weiteren als „**S-13**“ bezeichnet) besitzt nicht nur eine hohe Stabilität gegenüber thermischer Einwirkung und Chemikalien, sondern auch herausragende optische Eigenschaften (hohe Lichtechtheit, hoher molarer Extinktionskoeffizient mit $\epsilon \approx 87000$ und sehr hoher Fluoreszenzquantenausbeute mit $\Phi \approx 100\%$). Deshalb findet **S-13 (3)** unter anderem auch als Fluoreszenzstandardverbindung¹⁴ Verwendung.

ⁱ IUPAC: Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon (**1**).

ⁱⁱ IUPAC: 2,9-Bis-(2,5-di-*tert*-butyl-phenyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**2**).

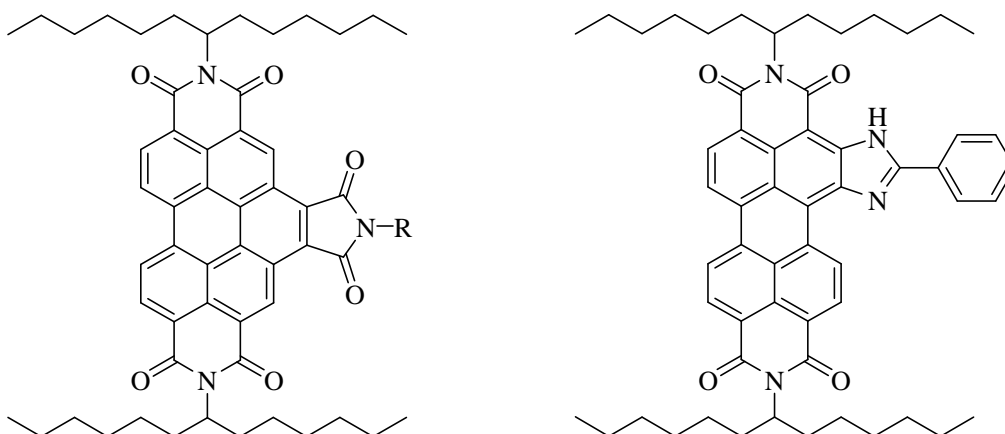
ⁱⁱⁱ IUPAC: 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**).



3

Abbildung 2: Struktur von *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) (S-13) (3).

In erster Linie dient **S-13 (3)** jedoch als Ausgangsverbindung für die Synthese unsymmetrisch substituierter Perylenbisimide, Perylenmonoimide und kernerweiterte Spezies wie Benzoperylentrissimide¹⁵ und Imidazol-anelliertem Perylenbisimid¹⁶ (**4**) (siehe **Abbildung 3**) das im Weiteren als **OBISIM^{iv}** bezeichnet wird.



4

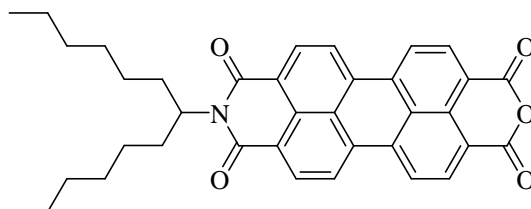
Abbildung 3: Struktur kernerweiterter Derivate von S-13 (3); links: Benzoperylentrissimid; rechts: OBISIM (4).

Bei höheren Anforderungen an die Löslichkeit wird anstatt des *sek*-C₁₃-Rests das langkettigere Amin mit *sek*-C₁₉-Rest eingesetzt. Das sogenannte „**S-19**“ (*N,N'*-Bis-(1-nonyldecyl)perylene-

^{iv} IUPAC: 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra-[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (4).

3,4:9,10-bis(dicarboximid)^v (**5**) hat eine durch die langen Alkylketten verursachte fast paraffinartige Konsistenz und ist mit Chloroform in jedem Verhältnis mischbar. Es besitzt zudem eine um etwa 400-mal höhere Löslichkeit als das bereits schon sehr gut lösliche **S-13 (3)**.¹⁷

Die chemische Struktur der Perylenbisimide hat interessante Auswirkung auf deren Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Aus quantenmechanische Berechnungen geht hervor, dass sowohl im HOMO als auch im LUMO an den Stickstoffatome der Imidgruppen Knotenebenen vorliegen.¹⁸ Dies hat zur Folge, dass die *N*-Substituenten elektronisch vom Chromophor entkoppelt sind und dieser somit ein einfaches Modell für das Elektron im Kasten darstellt. Die an den Stickstoffatomen gebundenen Reste haben somit keinen Einfluss auf die farbgebenden Eigenschaften der Moleküle. Deshalb kann diese Position ideal für Funktionalisierungen verschiedenster Art genutzt werden, ohne dabei die optischen Eigenschaften der Perylenbisimidstruktur wesentlich zu verändern. Auch zeigt *N*-(1-Hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid^{vi} (**6**) (im Weiteren als **S-13-MIMA** bezeichnet wegen: **S-13-Mono-Imid-Mono-Anhydrid**) fast identische Absorptions- und Fluoreszenzspektren wie die Fluoreszenzstandardverbindung **S-13 (3)**.



6

Abbildung 4: Struktur von *N*-(1-Hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (S-13-MIMA**) (**6**).**

Für die Darstellung längerwellig absorbierender Chromophore, die z. B. in heterobichromophoren Farbsystemen zur Untersuchung von Energieübertragungsmechanismen wie

^v IUPAC: 2,9-Bis-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**5**).

^{vi} IUPAC: 9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**6**).

FRET (Förster-Resonanz-Energie-Transfer) benötigt werden, muss das chromophore System verändert werden.

Eine Möglichkeit zur Erzeugung eines bathochromen Shifts ist die Erweiterung des Kerns um eine Naphthalineinheit. Perylene gehören zu der Gruppe der Oligo-*peri*-Naphthaline, die homologe Reihe von in α -Position kondensierten Naphthalin-Einheiten. Das höhere Homologe des Perylenbisimids ist das Terrylenbisimid. Es hat im Vergleich zu **3** eine um 125 nm bathochrom verschobene maximale Absorption. In Abbildung 5 ist das *N,N'*-Bis-(1-nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid^{vii} (**7**) (im Weiteren als **S-19-Terrylenbisimid** bezeichnet) gezeigt.

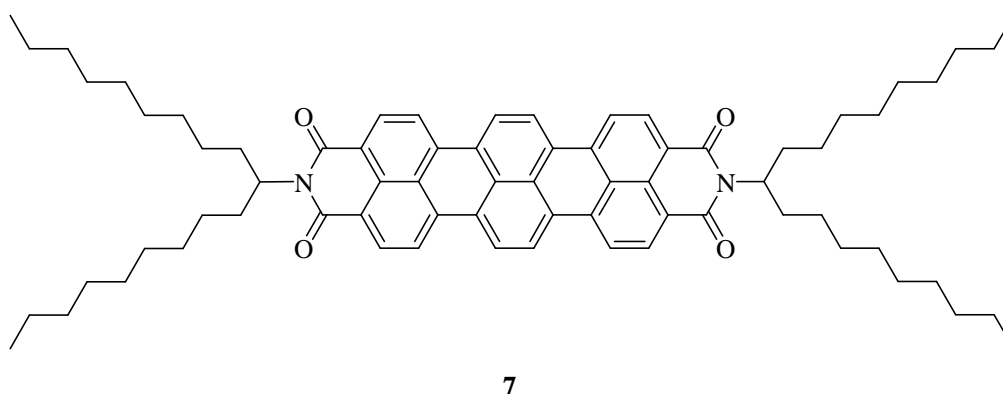


Abbildung 5: Struktur von *N,N'*-Bis-(1-nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (**7**).

Bei ausgedehnteren π -Systemen, wie bei **7**, ist die oben beschriebene Einführung von sehr stark löslichkeitserhöhenden Gruppen wie hier dem *sek*-C₁₉-Rest von großem Vorteil, da die Tendenz zum „ π -stacking“ beim Terrylenderivat wesentlich höher ist, als bei der Perylenverbindung.

^{vii} IUPAC: 2,11-Bis(1-nonyldecyl)-benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*, 11*H*)-tetraon (**7**).

1.2 Förster Resonanz Energie Transfer (FRET)

Theodor Förster beschrieb bereits 1946 eine bis heute verwendete Theorie der strahlungslosen Energieübertragung zwischen zwei chromophoren Systemen.¹⁹ Sie wird vor allem als „molekulares Lineal“ für die Bestimmung von inter- bzw. intramolekularen Abständen in der Biochemie und der Biophysik verwendet und dient darüber hinaus als Werkzeug für die molekulare Erkennung. Die Abstände der Chromophore, die mit dieser Methode relativ exakt bestimmt werden können bewegen sich im Nanometerbereich (1-10 nm).

Für eine physikalische Beschreibung des Förster-Modells wird von einem Donor-Akzeptor-Chromophorsystem ausgegangen, in dem sich die Einzelchromophore voneinander lokal separiert befinden. Des Weiteren wird angenommen, dass die Chromophore nur mit ihren Übergangsdipolmomenten wechselwirken. Durch Anregung des hypsochromer absorbierenden Donors mit elektromagnetischer Strahlung, deren Energie (Wellenlänge) seinem Absorptionsbereich entspricht, wird dieser in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt. Nähert sich der Donor-Chromophor dem Akzeptor-Chromophor, kann über Dipol-Dipol-Wechselwirkung ein Energietransfer von Donor zu Akzeptor stattfinden. Das Akzeptor-Molekül befindet sich daraufhin in einem elektronisch angeregten Zustand und kann seine Energie über die Emission von Fluoreszenzlicht oder strahlungslose Relaxation abgeben, um in den elektronischen Grundzustand zurückzukehren. Durch Detektion des Fluoreszenzlichts des Akzeptors oder Fluoreszenzlöschung des Donors kann somit ein resonanter Energietransfer nachgewiesen werden.

Die Effizienz des FRET wird durch **Gleichung 1** beschrieben.

$$E = \frac{k_{FRET}}{k_{FRET} + k_{nr}} \quad (1)$$

Dabei ist k_{FRET} die Geschwindigkeitskonstante des Energietransfers und k_{nr} die Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Relaxation des Donors im elektronisch angeregten Zustand. Eine hohe Effizienz wird somit erreicht, wenn die Transferrate groß ist gegenüber der Relaxation.

Weiterhin hängt k_{FRET} von verschiedenen Größen ab:

$$k_{\text{FRET}} = \frac{1000 \cdot (\ln 10) \cdot \kappa^2 \cdot J_{\text{DA}} \cdot \Phi_{\text{D}}}{128 \cdot \pi^5 \cdot N_{\text{A}} \cdot \tau_{\text{D}} \cdot |\mathbf{R}_{\text{DA}}|^6} \quad (2)$$

Hier steht J_{DA} für das Überlappungs-Integral zwischen Donor-Fluoreszenz- und Akzeptor-Absorptionsspektrum, Φ_{D} für die Fluoreszenzquantenausbeute, und τ_{D} für die Fluoreszenzlebenszeit des Donors. Dies bedeutet, dass eine starke Überlappung der Spektren und eine hohe Quantenausbeute, sowie eine kurze Fluoreszenzlebenszeit des Donor-Moleküls die Geschwindigkeit des Energietransfers und somit auch die Effizienz des FRET erhöhen sollten.

Gleiches gilt für den Abstand der Chromophormittelpunkte R_{DA} zueinander und den Orientierungsfaktor κ . Dieser beschreibt den Einfluss der räumlichen Anordnung der Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor zueinander. Er ist gegeben durch:

$$\kappa = (\hat{\mu}_{\text{D}} \cdot \hat{\mu}_{\text{A}}) - 3(\hat{\mu}_{\text{D}} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{\text{DA}}) \cdot (\hat{\mathbf{R}}_{\text{DA}} \cdot \hat{\mu}_{\text{A}}) \quad (3)$$

Bei paralleler Anordnung wird κ maximal und die Transferrate ist hoch. Bei orthogonaler Anordnung würde κ gleich Null und ein FRET sollte nicht stattfinden.

Die **Gleichungen 2** und **3** des Förster-Resonanz-Energietransfers stammen von der fast ausschließlich verwendeten Dipolnäherung, die auf coulombischen Wechselwirkungen basiert. In den letzten Jahren wurde jedoch in der Forschung gezeigt, dass bei räumlich sehr nahe stehenden Donor-Akzeptor-Systemen ($\ll 1$ nm), wie beispielsweise in Lichtsammelkomplexen, die Dipolnäherung zusammenbricht und eine volle Multipolexpansion zur korrekten Beschreibung der Coulomb-Wechselwirkung notwendig wird.²⁰ Nähere Informationen dazu sind in **Kapitel 2.5** zu finden.

1.3 Problemstellung

- ❖ Entwicklung einer effizienten und wirtschaftlichen Synthesemethode zur Darstellung von arylsubstituierten Perylenbisimiden und multichromophoren Systemen. Mit Hilfe einer metallkatalysierten Modellreaktion soll ein optimales Lösemittel/Katalysator-System für die Kondensationsreaktion primärer aromatischer Amine mit Säureanhydriden der Perylenfarbstoffe gefunden werden.
- ❖ Entwicklung einer effizienten Synthesemethode für die axiale Kernerweiterung von Perylenfarbstoffen. Die metallfreie Kreuzkupplung nach der sogenannten „*green route*“-Methode nach *Sakamoto* soll für die Darstellung von Terrylenbisimiden und den Aufbau von multichromophoren Systemen optimiert und auf spezielle Syntheseprobleme in der Perylenfarbstoffchemie angewendet werden.
- ❖ Untersuchung des Prozesses der Fluoreszenzlöschung durch Ein-Elektronentransfer-Prozesse anhand von Methoxyphenyl-substituierten Perylenbisimiden. Neben UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sollte die Transiente Absorptionsspektroskopie zur Aufklärung des Mechanismus beitragen.
- ❖ Synthese und Charakterisierung von linear orientierten hetero-bichromophoren Farbsystemen auf Basis der Perylenbisimide. Die Zielsubstanzen sollen dabei eingehend auf ihre spektroskopischen Eigenschaften, Energieübertragungsmechanismen und Interchromophor-Wechselwirkungen untersucht werden.
- ❖ Untersuchung des Resonanz-Energietransfers (RET) in orthogonal angeordneten bichromophoren Farbsystemen. Es sollten zudem Veränderungen der Spacer-Geometrie und des Überlappungsintegrals der beteiligten Chromophore mit Hilfe der Transienten Absorptionsspektroskopie eingehend untersucht werden.
- ❖ Synthese und Charakterisierung von amorphen Farbsystemen auf Basis der Perylenbisimide. Durch Verknüpfung der Perylenfarbstoffe mit homo- und heterocyclischen aromatischen Strukturen sollen mono- und bichromophore Strukturen ohne Fernordnung erzeugt werden.

2 Theoretischer Teil

2.1 Katalyse von Kondensationsreaktionen primärer aromatischer Amine mit Perylen-Säureanhydriden zu Perylenbisimiden

In diesem Abschnitt der Arbeit sollen die Bedingungen für die Darstellung von Perylenbisimiden mit aromatischen und darüber hinaus sterisch anspruchsvollen Resten optimiert werden. Dabei werden primäre aromatische Amine in einer Kondensationsreaktion mit der Säure-Anhydrid-Gruppe zum entsprechenden Imid gebunden.

Die effektivste Methode soll für die Darstellung unsymmetrisch substituierter Perylen-, Benzoperylen- und Terrylenbisimide und des Weiteren zur Synthese von multichromophoren Farbsystemen und deren Vorstufen angewendet werden. Sie muss dabei schonend und selektiv ablaufen, so dass die gewünschten Produkte in möglichst hohen Ausbeuten erhalten werden können.

2.1.1 Konventionelle Methoden zur Darstellung leichtlöslicher Perylenbisimide

Methoden zur Darstellung von symmetrisch substituierten Perylenbisimiden in hohen Ausbeuten durch Kondensationreaktion von Perylenbisanhydrid (**1**) mit primären Aminen wurden in der Arbeitsgruppe H. Langhals schon in zwei sehr wesentlichen Arbeiten in den 1980er Jahren veröffentlicht.^{12, 13}

Hier wurden zum einen ein aromatisches Amin, zum anderen aliphatische Amine eingesetzt.

2.1.1.1 Darstellung eines symmetrisch substituierten Perylenbisimids mit sterisch anspruchsvollem aromatischen Rest

Anfang der 1980er Jahre gelang *Langhals et al.*^{12,37} die Synthese eines leichtlöslichen Perylenbisimids in hohen Ausbeuten, indem Perylenbisanhydrid (**1**) mit einem sterisch anspruchsvollen aromatischen Amin, dem 2,5-Di-*tert*-butyl-anilin (**8**) (**R-10-Amin**) in einer Kondensationsreaktion zu *N,N'*-Di-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**2**) umgesetzt wurden.

Das Amin konnte über eine dreistufige Reaktion ausgehend von Benzol dargestellt werden. Nach einer zweifachen Friedel-Crafts-Alkylierung mit Hilfe von *tert*-Butylchlorid/ AlCl_3 zum 1,4-Di-*tert*-butylbenzol und anschließender Nitrierung ($\text{HNO}_3/\text{HOAc}/\text{Ac}_2\text{O}$) wurde das isolierte 1,4-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzol mit Fe/HCl zum 2,5-Di-*tert*-butylanilin (**8**) reduziert.

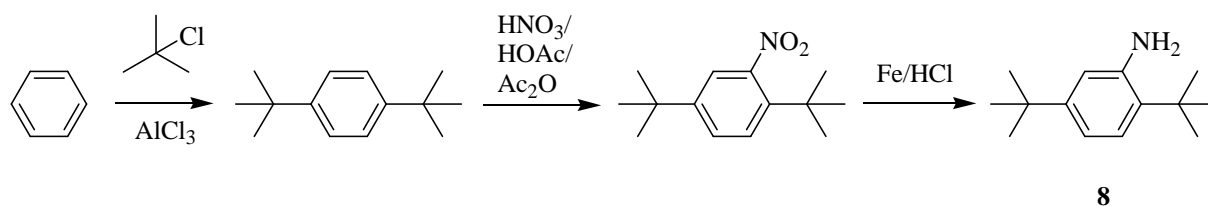


Abbildung 6: Synthese von **R-10-Amin (8)**.

In der weiteren Reaktion von **R-10-Amin (8)** mit **1** zum Zielprodukt **2** konnte in Chinolin als Hilfsbase und zugleich hochsiedendem Lösemittel, dem Zusatz von stöchiometrischen Mengen an Zinkacetat als Katalysator und Temperaturen um 220°C die höchste Ausbeute erzielt werden.

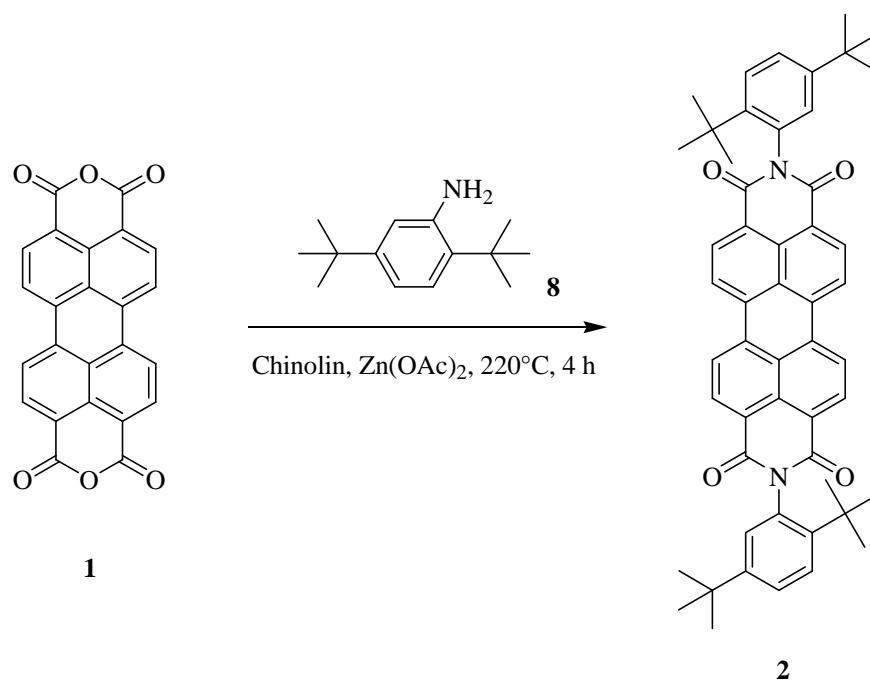


Abbildung 7: Synthese von *N,N'*-Di-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**2**).

Einen Nachteil dieser Synthese stellt die Entstehung von Atropisomeren dar. Zudem muss ein enormer Überschuss an Zinkacetat und dem **R-10-Amin** (**8**) verwendet werden. Dies ist vor allem bei der Synthese von multichromophoren Strukturen von Nachteil.

2.1.1.2 Darstellung symmetrisch substituierter Perylenbisimide mit verzweigten aliphatischen Rest

Eine erhebliche Löslichkeitssteigerung der Perylenbisimide in vielen organischen Lösemitteln konnte durch die Substitution der aromatischen Reste durch aliphatische Ketten erreicht werden.

Bei diesen handelt es sich unter anderem um die bereits oben erwähnten *sek*-Alkyl-Amine **S-13-Amin** (**9**) und **S-19-Amin** (**10**). Diese können über eine vierstufige Reaktion ausgehend von 1-Bromhexan bzw. 1-Bromnonan hergestellt werden (siehe **Abbildung 8**). Über eine S_N2-Reaktion mit Natriumcyanid bildet sich ein Nitril, welches mit einem Grignard-Reagenz des Bromalkans und anschließender Aufarbeitung mit wässrigem Ammoniumchlorid zum Keton umgesetzt wird. Eine 24-stündige Reaktion mit Hydroxylamin bei Raumtemperatur lieferte

etwa 90 Prozent des Ketoxims. Die abschließende Reduktion zum Amin mit Natriumaluminiumbis-(2-methoxyethoxy)-dihydrid (auch als „Red-Al®“ bekannt) läuft mit ca. 90 Prozent Ausbeute ebenfalls sehr gut ab.

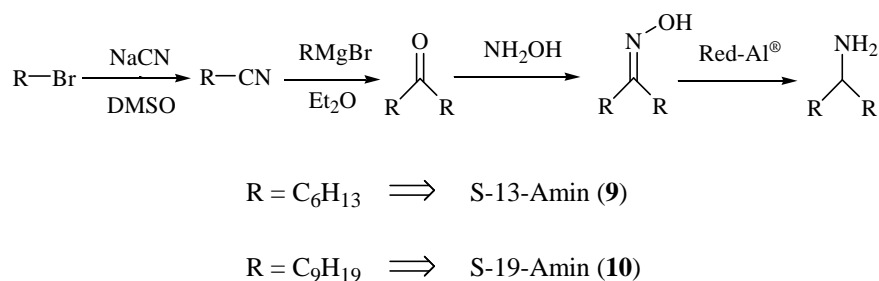
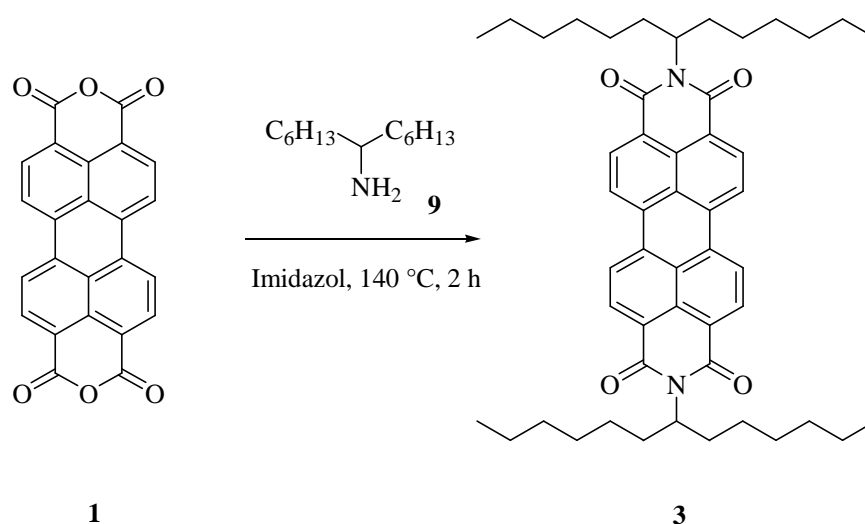


Abbildung 8: Synthese von *sek*-Alkylaminen 9 und 10.

Das jeweilige Amin und **1** werden in geschmolzenem Imidazol etwa 2 Stunden zur Reaktion gebracht und liefern die Perylenbisimide **3** oder **5** mit guter Ausbeute (**S-13 (3)**: 77 %; **S-19 (5)**: 60 %). Der Farbstoff **3** kristallisiert in leuchtend roten Nadeln, Farbstoff **5** hat aufgrund seiner langen Alkylketten eine wachsartige Konsistenz und ist in fast jedem Verhältnis mit Chloroform mischbar.¹³



Mit dieser Methode wurde die einige Jahre früher von *H. Langhals*¹² entwickelte Synthesestrategie zur Darstellung von leicht löslichen Perylenbisimiden im großen Maßstab verbessert (siehe **Kapitel 2.1.1.1**). Nicht nur die viel höhere Löslichkeit, sondern auch die höhere Stabilität der aliphatischen Reste gegenüber Oxidationsmitteln und Photobleaching sind

dafür maßgebend, dass seither ein Großteil der Chemie an Perylenbisimiden in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. H. Langhals*, und später auch vielen anderen Forschungsgruppen, mit dem „Schwalbenschwanz“-Rest als Löslichkeitsvermittler durchgeführt wird. Das Lösemittel Imidazol hat zudem den Vorteil dass es eine stärkere Base als Chinolin ist und für die Reaktion kein Katalysator benötigt wird.

Die optischen Eigenschaften der Verbindungen **2** und **3** unterscheiden sich, wie an Hand von **Abbildung 9** deutlich wird kaum.

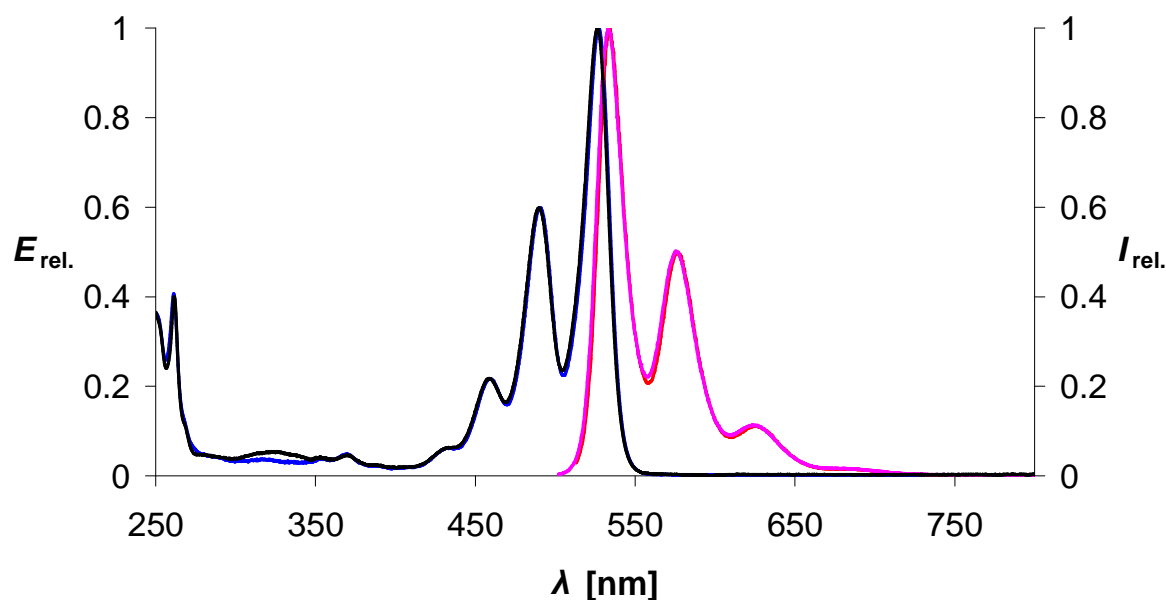


Abbildung 9: Absorptionsspektren von **2** (blau) und **3** (schwarz), sowie Fluoreszenzspektren von **2** (rot) und **3** (rosa).

2.1.1.3 Weitere Funktionalisierung von S-13 (3)

Um eine freie Position für die weitere Funktionalisierung des löslichen Perylenfarbstoffs zu gewinnen, ohne das chromophore System zu verändern, muss **3** über eine Verseifungsreaktion einseitig zum Säureanhydrid (**S-13-MIMA**) (**6**) umgesetzt werden. Dies wird über eine Reaktion von **3** mit Kaliumhydroxid in *tert*-Butanol und anschließender saurer Aufarbeitung bewerkstelligt. Der verbleibende *sek*-Alkyl-Rest, gewährleistet eine ausreichende Löslichkeit

von **6**. Es kann aufgrund seiner höheren Polarität und deshalb sehr kleinen R_f -Werts von 0.1 in Chloroform säulenchromatographisch leicht vom Edukt getrennt und in sehr guter Ausbeute von 81 Prozent erhalten werden.

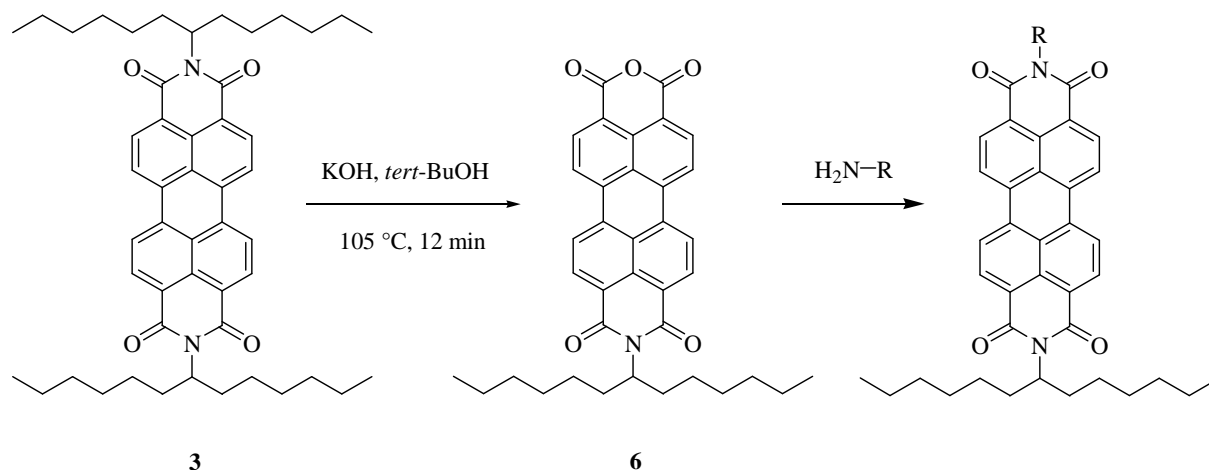


Abbildung 10: Synthese von S-13-MIMA (**6**) und weitere Umsetzung mit einem primären Amin.

Auch bei weiterer Funktionalisierung – hierzu gehört vor allem die Umsetzung von **6** mit aromatischen Aminen – wurde bisher fast ausschließlich in Imidazolschmelze als Hilfsbase und Lösemittel gearbeitet.

2.1.1.4 Grenzen und Nachteile beider Methoden

Jedoch bringt die Reaktion in der Imidazolschmelze auch Nachteile mit sich. Zum einen werden, gerade bei längerer Reaktionszeit, viele Nebenprodukte beobachtet,²¹ was eine Aufreinigung oftmals schwierig gestalten kann. Zum anderen wurde in vorangegangenen Arbeiten beschrieben, dass die Solvation durch das Imidazol bei ausgedehnten π -Systemen wie Benzoperylen-²² oder Terrylenderivaten²³ wohl stark abnimmt, was zu unbefriedigenden Ergebnissen bei der Prouktbildung führte. Dies ist insbesondere bei schwer zugänglichen und/oder nur in geringen Mengen verfügbaren Substanzen extrem von Nachteil.

Bei der Synthesemethode in Chinolin wird ein sehr hoher Überschuss an Zinkacetat und **R-10-Amin** (**8**) verwendet. Dies ist vor allem bei der Synthese von multichromophoren Strukturen

von Nachteil.

So beschreibt *S. Poxleitner* in seiner Dissertation²³ die Reaktion von *N*-(1-Nonyldecyl)terrylen-3,4,11,12-tetracarbonsäure-3,4-imid-11,12-anhydrid (**39**) (im Weiteren als **S-19-Terrylen-MIMA** bezeichnet) mit *N*-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-imid^{viii} (**12**) in einer Imidazolschmelze zu Verbindung **33**. Das gewünschte Produkt konnte erst nach drei Tagen Reaktionszeit bei 160°C nachgewiesen werden. Trotz dieser extremen Bedingungen konnte **33** nur in Spuren erhalten werden. Zudem war die Aufreinigung durch eine Vielzahl von Nebenprodukten sehr erschwert und konnte nicht vollständig erfolgen.

Die Substanz kann nicht nur als „Stäbchen“-Molekül in molekularen Antennensystemen z.B. bei Flüssigkristallen eingesetzt werden, sondern ist darüber hinaus zur Untersuchung von intramolekularen Energieübertragungsmechanismen (wie z. B. FRET), aber vor allem als Breitband-Fluoreszenzfarbstoff für langwellige Absorption im sichtbaren Bereich von erheblichem Interesse (siehe dazu **Kapitel 2.4**).

2.1.2 Optimierung der Kondensationsreaktion aromatischer Amine mit Säureanhydriden von Perylenderivaten

Es soll nun im Weiteren eine Synthesemethode entwickelt werden, die bei Kondensationsreaktionen sowohl von kleinen aromatischen Aminen mit Säureanhydriden der Perylen-, Benzoperylen und Terrylenderivate als auch für die Darstellung größerer Strukturen (wie **13** in **Abbildung 13**) gute Ergebnisse bei der Produktbildung liefert und eine leichte Aufreinigung (durch die Bildung weniger Nebenprodukte) ermöglicht.

^{viii}IUPAC: 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon.

2.1.2.1 Das Konzept

Für die Syntheseoptimierung wurde ein Screening verschiedener Metallsalze in einer einfachen Modell-Reaktion durchgeführt, bei der nur das Lösemittel und das Salz variiert wurden. Es handelte sich hierbei um ein Testverfahren für etwaige auftretende Katalysatorwirksamkeiten der verschiedenen anorganischen Verbindungen. Des Weiteren wurden die erfolgsversprechendsten Systeme für die Synthese von Perylen-Perylen-Bichromophoren getestet.

2.1.2.2 Die Modellreaktion

Als Modellreaktion wurde die schon in **Abbildung 7** beschriebene Reaktion von Perylenbisanhydrid (**1**) mit dem sterisch anspruchsvollen aromatischen Amin 2,5-Di-*tert*-butylanilin (**8**) gewählt.

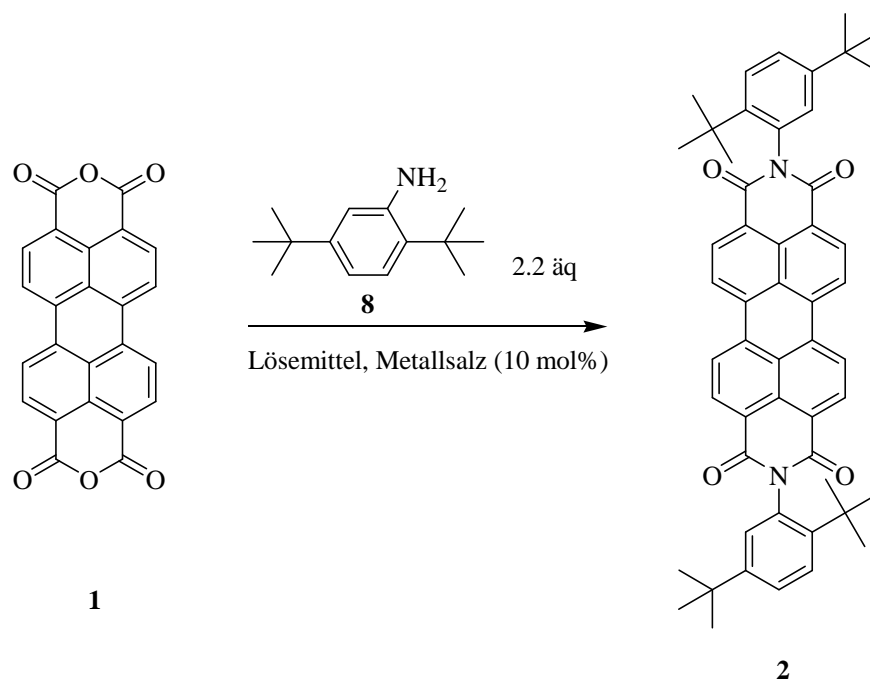


Abbildung 11: Syntheschema der Modellreaktion zur Bildung von 2.

Das Lösemittel und das Metallsalz, von dem jeweils 10 mol % zugesetzt wurden, variierten. Ein besonderes Augenmerk sollte auf die Wirkung von Übergangsmetallsalzen gelegt werden. Die Entstehung des Produkts **2** wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Die Isolierung und Reinigung des Farbstoffs **2** erfolgte mittels Säulenchromatographie.

2.1.2.3 Lösemitteleinfluss

Für die homogene Katalyse soll die Reaktion bevorzugt in flüssiger Phase stattfinden. Lösemittel wird benötigt, um sowohl die Reaktanden als auch die Katalysatoren in homogenes Medium zu bringen bzw. die Viskosität herabzusetzen. Dem Lösemittel kann damit eine sehr zentrale Rolle bei der Umsetzung zukommen. In der homogenen Katalyse werden, entsprechen bekannter Verfahren, besonders unpolare Substanzen als Lösemittel verwendet wie z.B. kurzkettige Alkane (Pentan, Octan usw.), Toluol als Aromat oder etherische Verbindungen wie Tetrahydrofuran. Bei Umsetzungen polarer Substanzen werden kurzkettige Alkohole oder Wasser als Lösemittel eingesetzt.²⁴

Eine grundlegende Voraussetzung für die erfolgreiche Synthese ist die Solvation des schwerlöslichen Pigments Perylenbisanhydrid (**1**). Bei der Verwendung von Übergangsmetallsalzen als möglichen Reaktionsbeschleuniger war zu beachten, dass das Lösemittel durch Koordination an dem Übergangsmetall Einfluss auf Assoziation, Dissoziation und Addition sowie Eliminierung im Katalysezyklus ausüben kann, was zu negativen aber auch positiven Effekten führen könnte.²⁴

Wie in den Arbeiten von *Langhals*^{12,13} bereits beschrieben, eignen sich Chinolin und geschmolzenes Imidazol am besten als Lösemittel, da diese wohl durch ihre flache Geometrie bedingt durch Aromatizität gut zwischen die durch „ π -Stacking“ stark aggregierten Perylenbisanhydrid-Moleküle einlagern und somit **1** ausreichend in Lösung bringen. Erst dadurch wird eine homogene Katalyse ermöglicht.

Das Screening der Metallsalze wurde sowohl in Imidazol, als auch in Chinolin durchgeführt, da diese schon bewährt und daher Erfolg versprechend waren.

Ein 2008 erschienenes Patent von *T. Flatt*²⁵ beschreibt die Synthese von Perylenbisimiden mit aromatischen Aminen in sehr hohen Ausbeuten. Dabei wurde *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Solvens eingesetzt, das deshalb hier ebenfalls untersucht wurde.

Schließlich wurde noch Dimethylsulfoxid (DMSO) als sehr gutes und sehr häufig verwendetes

Solvens eingesetzt, welches als stark dipolare Flüssigkeit sehr viel versprechend schien, die Anhydridgruppen in **1** und das Metallsalz ausreichend zu solvatisieren.

2.1.2.4 Homogene Übergangsmetallkatalyse

Homogene Übergangsmetallkatalysatoren sind in der Regel gut definierte Verbindungen, die spektroskopisch charakterisiert sind. Sie zeichnen sich durch hohe Aktivitäten und Selektivitäten aus. Bei der Katalyse von Übergangsmetallen spielen oft Redox-Prozesse eine entscheidende Rolle.

Aus vorangegangenen Arbeiten konnten Ergebnisse präsentiert werden, die auf die Beteiligung von Redox-Prozessen bei Kondensationsreaktionen zu Perylenbisimiden schließen lassen. Indizien dafür sind die Alkyl-Seitenketten-Funktionalisierung von *sek*-Alkyl-Resten²¹, die Aromatisierung von ankondensierten Heterozyklen²⁶, und das schnellere Reaktionsvermögen von Formamiden im Vergleich zu Aminen unter CO₂-Bildung.²⁷

Im folgenden Screening sollte daher auch ein besonderes Augenmerk auf möglicherweise ablaufende Redox-Prozesse gelegt werden und somit weitere Erkenntnisse über einen Mechanismus errungen werden.

Der größte Nachteil der homogenen Übergangsmetallkatalyse besteht in der Abtrennung des Katalysators vom Produkt, da er sich in gleicher Phase mit Produkt und Edukten befindet. Aus ökonomischen Gründen ist eine Abtrennung der oft sehr teuren Katalysatoren essentiell, wobei es allerdings zahlreiche Lösungen für dieses Problem gibt.²⁴

2.1.2.5 Übergangsmetallkatalysatoren

Übergangsmetallkatalysatoren sind im Besonderen die Metalle der **Gruppen 3 bis 10** sowie Lanthanoide und Actinoide. Seit einigen Jahren sind Verbindungen der **Gruppe 11**, wie beispielsweise Gold, ebenfalls in das Interesse der homogenen Katalyse gerückt.²⁴ Die wichtigsten Gruppen und ihre Eigenschaften sollen kurz aufgeführt werden.

Eine Gruppe von Homogenkatalysatoren sind die Metallverbindungen der **Gruppe 3**,

Scandium, Yttrium, Lanthan und die Lanthanoide Cer bis Luthetium, die als „Seltene Erden“ bezeichnet werden. Signifikante Eigenschaften dieser Gruppe sind die breite Variationsmöglichkeiten der Atomradien, die hohe Elektrophilie und die hohe Oxophilie.

In der **Gruppe 4** sind vor allem Titan- und Zirkonverbindungen in Kombination mit Aluminiumtriorganyle bekannt als Ziegler-Natta-Katalysator.

In den **Gruppen 5 und 6** sind besonders Vanadiumverbindungen sowie Chrom-, Molybdän und Wolframkomplexe katalytisch aktiv. Molybdänkomplexe spielen dabei auch bei Oxidationsreaktionen eine Rolle.

In der **Gruppe 7** werden besonders Mangan- und Rheniumverbindungen als Katalysatoren eingesetzt, die ein breites Anwendungsgebiet zeigen.

In den **Gruppen 8, 9 und 10** sind die sogenannten „**Eisenmetalle**“, Eisen, Cobalt und Nickel schon sehr lange für ihre katalytischen Eigenschaften bekannt.

Jedoch haben die sehr teuren **Edelmetalle** Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin eine außergewöhnliche Bedeutung für die homogene (und heterogene) Übergangsmetallkatalyse und werden auch großtechnisch eingesetzt.

2.1.2.6 Reaktionsmechanismus der Kondensationsreaktion

Für den Reaktionsmechanismus der Kondensationsreaktion des Anhydrids von **1** mit einem primären Amin sowohl in Chinolin, als auch in Imidazol kann man eine metallkatalysierte nukleophile Substitution annehmen, bei der zunächst das Metall an ein Carbonylsauerstoffatom der Carbonsäureanhydridfunktion koordiniert, um den benachbarten Kohlenstoff der Carbonylgruppe zu aktivieren. Dies erleichtert einen nucleophilen Angriff des Stickstoffatoms des primärenamins auf den Kohlenstoff der Carbonylgruppe unter Umwandlung des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe in ein sp^3 -hybridisiertes mit tetraedrischer Umgebung.

Ein Additions-Eliminierungsmechanismus, bei dem das gebundene Stickstoffatom den zweiten Carbonylkohlenstoff angreift und Wasser abgespalten wird, führt zum Imid. Durch saure

Aufarbeitung mit verdünnter Salzsäure werden anschließend der Katalysator sowie das Lösemittel entfernt und somit das Produkt **2** erhalten.

2.1.2.7 Das Screening

Zunächst wurden die Reaktionen, wie bereits in **Kapitel 2.1.2.2** beschrieben, ohne Katalysator in den Lösemitteln Chinolin und Imidazol untersucht. Dabei konnten in Imidazol nach einer Stunde 15 % des gewünschten Produkts isoliert werden, nach zwei Stunden Reaktionszeit waren es 23 %. In Chinolin konnte nach einer Reaktionszeit von einer Stunde mittels Dünnschichtchromatographie keine Produktbildung beobachtet werden. Erst nach 20 h Reaktionszeit im Synthese-Mikrowellengerät konnten etwa 5 % Produkt isoliert werden.

Zur Feststellung der Eignung einer Metallsalzverbindung als Katalysator sind, nach der Reaktionszeit von einer Stunde, also Ausbeuten über 15 % in Imidazol und generell Produktbildung bei der Reaktion in Chinolin als Maßstab zu sehen.

Reaktionen in NMP wurden zur Überprüfung der Ergebnisse von *T. Flatt* durchgeführt und auch weitere Übergangsmetallsalze wurden als mögliche Reaktionsbeschleuniger untersucht.

Die Ergebnisse des Screenings zeigen die **Tabellen 1 bis 3**.

Zunächst wurden die für ihre Katalysatorwirksamkeit bekannten Substanzen¹² Blei(II)acetat und Zink(II)acetat eingesetzt. Die Reaktion mit Blei(II)acetat (Nr. 27) ergab eine Ausbeute von 10 % in Chinolin, was mit den Beobachtungen von *Langhals et al.*^[49], bei denen drei bis 15 % Produkt erhalten werden konnten, korreliert. Der Einsatz von Zink(II)acetat (Nr. 17; 66; 73; 76) führte in jedem verwendeten Lösemittel (Imidazol, Chinolin, DMSO, NMP) zum Produkt **2**, wobei in Chinolin mit 52 % das mit Abstand beste Ergebnis erzielt werden konnte (Nr. 66). In Imidazol konnte die Ausbeute mit 30 % verdoppelt werden und mit NMP immerhin 10 % von **2** erhalten werden. Als einzige Substanz konnte Zink(II)acetat die Reaktion in DMSO katalysieren (3 % von **2**). Mit Zink(II)chlorid konnte in Imidazol eine leicht reaktionsbeschleunigende Wirkung (22 %) festgestellt werden, wohingegen in Chinolin keine Reaktion stattfand.

Die stark katalytische Wirkung von $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ist womöglich auf die leicht abspaltbare Acetat-

Gruppe zurückzuführen, was wohl zur Folge hat, dass die Koordination des Zinks an den Carbonylsauerstoff erleichtert ist. Auf diese Vermutung hin wurden vermehrt Übergangsmetall-Acetate getestet.

Als weitere Elemente der **12. Gruppe**, wurden die Acetate von Cadmium und Quecksilber in Chinolin eingesetzt, ohne jedoch das gewünschte Produkt isolieren zu können.

Mit seinen Salzen Zinnacetat und Zinn(II)chlorid wurde Zinn als ein weiterer Vertreter der 4. Hauptgruppe getestet. Das Acetat blieb dabei ohne Einfluss. Jedoch konnte Zinnchlorid in Imidazol die Reaktion katalysieren. Es wurden 40 % des Farbstoffs erhalten.

Reaktionen in Chinolin mit dem in der **11. Gruppe** stehenden, dem Zink periodisch benachbarten Kupfer als Kupfer(II)acetat wurde mit 5 % an gebildetem Produkt ein weitaus schlechteres Ergebnis erzielt.

In Imidazol führte der Zusatz von Kupfer(II)acetat zu einer Verdoppelung der Ausbeute und es konnten 30 % von **2** erhalten werden.

Als Molybdänverbindungen, denen im Patent von *T. Flatt* hervorragende Katalyseeigenschaften in NMP zugeschrieben werden, wurde Ammoniummolybdat in allen Lösemitteln (Nr. 3; 25; 71; 74) und Phosphormolybdänsäure in Chinolin und NMP (Nr. 50; 77) untersucht. Dabei konnte im Falle der Phosphormolybdänsäure kein Umsatz detektiert und auch im Falle des Ammoniummolybdats in NMP keine Produktbildung festgestellt werden, was laut der Veröffentlichung von *T. Flatt* ein sehr überraschend Ergebnis ist. Dagegen wurden in Imidazol 54 % des gewünschten Produkts erhalten, was fast einer Vervierfachung des Ergebnisses ohne Metallsalzzusatz entspricht.

Aufgrund der hohen Elektrophilie und Oxophilie wurden Verbindungen der Übergangsmetalle der **Gruppe 3**, Scandium, Yttrium, Lanthan und Lanthanoidverbindungen von Cer, Europium, Gadolinium und Ytterbium als mögliche Katalysatoren eingesetzt. Im Solvens Chinolin fand keine Produktbildung statt. Mit Lanthanoxalat und Ytterbium(III)trifluormethansulfonat-Hydrat konnten in Imidazol mit 28 % und 31 % des Produkts die besten Ergebnisse dieser Gruppe erzielt, und die Ausbeute der Reaktion ohne Zusatz verdoppelt werden.

Aus der **Gruppe 4** wurde Zirconiumsulfat (Nr. 70) und Titan(IV)isopropylat (Nr. 60), welches bei Epoxidierungen eingesetzt wird als Beispielverbindungen getestet, ohne verifizierbare Produktbildung zu beobachten. Des Weiteren wurden Vanadiumverbindungen, die bekanntermaßen katalytisch aktiv sind, ohne Erfolg getestet.

Der Einsatz der Übergangsmetallverbindungen der **Gruppe 7**, vertreten durch Manganverbindungen (Nr. 41 und 42) und einem Rheniumorganyl (Nr. 55), die besonders bei Kupplungsreaktionen eingesetzt werden, erbrachte ebenso keine Produktbildung.

Aufgrund des breiten Anwendungsbereichs als Katalysatoren, wurden Verbindungen der **Gruppen 8, 9 und 10** auf ihre katalytische Wirkung bei der Kondensationsreaktion in Chinolin untersucht. Eisen-, Cobalt-, und Nickelsalze (Nr. 33 u. 34; Nr. 32; Nr. 44, 45 u. 46), die auch als Acetate verwendet wurden, blieben wirkungslos.

Neben Ruthenium(III)chloridhydrat (Nr. 57) und Rhodium(III)chlorid-3-Hydrat (Nr. 56), Platin(II)- und Platin(IV)chlorid (Nr. 52 und 53) wurde auch Platin(II)acetat (Nr. 51) eingesetzt. Jedoch führte keines der Übergangsmetallsalze zu einer Katalyse der Reaktion.

Palladium(II)verbindungen dagegen, erbrachten dahingegen ein sehr positives Resultat. In Chinolin war zwar keine Produktbildung nachweisbar, in Imidazol dagegen konnten mit Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid (Nr. 4) 40 % von **2** erhalten werden und mit Palladium(II)acetat (Nr. 13) mit 70 % Ausbeute an **2** das beste Ergebnis dieses Screenings erzielt werden.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Darstellung von 2 in Imidazol.

Nr.	Metallsalz	Lösemittel	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [mg (%)]
1	-	1 g Im.	1 h, 140°C	11.8 (15)
2	-	1 g Im.	2 h, 140°C	17.7 (23)
3	Ammoniummolybdat (99.98 %)	1 g Im.	1 h, 140°C	41.2 (54)
4	Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid	1 g Im.	1 h, 140°C	39.9 (40)
5	Calciumoxid	1 g Im.	1 h, 140°C	4.0 (5)
6	Cer(IV)oxid	1 g Im.	1 h, 140°C	16.7 (22)
7	Chlorocyclopentadienylbis(triphenylphosphin)ruthenium(II)	1 g Im.	1 h, 140°C	19.0 (25)
8	Eisen(III)chlorid (wasserfrei)	1 g Im.	1 h, 140°C	5.1 (7)
9	Kupfer(I)chlorid	1 g Im.	1 h, 140°C	10.6 (14)
10	Kupfer(II)acetat	1 g Im.	1 h, 140°C	22.9 (30)
11	Lanthanoxalat	1 g Im.	1 h, 140°C	21.4 (28)
12	Palladium on activated carbon catalyst (10 % Pd)	1 g Im.	1 h, 140°C	10.2 (13)
13	Palladium(II)-acetat (98 %)	1 g Im.	1 h, 140°C	53.3 (70)
14	Tris-(dipivalomethanato)-europium	1 g Im.	1 h, 140°C	10.5 (14)
15	Vanadium(V)oxid	1 g Im.	1 h, 140°C	13.6 (18)

16	Ytterbium(III)trifluormethansulfonat-Hydrat	1 g Im.	1 h, 140°C	23.6 (31)
17	Zink(II)acetat	1 g Im.	1 h, 140°C	22.8 (30)
18	Zinkchlorid (98 %)	1 g Im.	1 h, 140°C	16.6 (22)
19	Zinn(II)chlorid	1 g Im.	1 h, 140°C	30.8 (40)

100 μmol , 39.2 mg, 1.0 Äq.) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**1**), 2,5-Di-*tert*-butylanilin (**8**) (220 μmol , 50.0 mg, 2.2 Äq.), Katalysator (10 μmol , 0.1 Äq.).

Lösemittel: Im. = geschmolzenes Imidazol

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Darstellung von 2 in Chinolin.

Nr.	Metallsalz	Lösemittel	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [mg (%)]
20	-	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
21	-	1 mL Chin.	5 h, 220°C	0 (0)
22	-	1 mL Chin.	10 h, 220°C	0 (0)
23	-	1 mL Chin.	20 h, 220°C	3.8 (5)
24	-	1 mL Chin.	1 h, 220°C, 200 W	0 (0)
25	Ammoniummolybdat (99.98 %)	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
26	Arsen(III)trioxid	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
27	Blei(II)acetat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	8 (10)
28	Cadmiumacetat-Dihydrat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
29	Calciumoxid	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
30	Cer(III)acetathydrat (99.9 %)	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
31	Cer(III)chlorid	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
32	Cobalt(II)acetat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	2.2 (3)
33	Eisen(III)chlorid (wasserfrei)	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
34	Eisenacetat (97 %)	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
35	Ferrocen	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
36	Gadoliniumnitrat·5H ₂ O	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
37	Kupfer(I)chlorid	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
38	Kupfer(II)acetat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	3.6 (5)
39	Lanthanchlorid	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
40	Lithium-trifluormethansulfonat (99.995 %)	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)

41	Mangan(II)sulfat-1-Hydrat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
42	Mangan(IV)oxid	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
43	Natriumacetat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
44	Nickel(II)chlorid (wasserfrei)	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
45	Nickelacetat-tetrahydrat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
46	Nickelsulfat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
47	Palladium(II)-acetat (98 %)	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
48	Palladium-Bariumsulfat (10 % Pd)	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
49	Palladium-Calciumcarbonat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
50	Phosphormolybdänsäure	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
51	Platin(II)acetat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
52	Platin(II)chlorid	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
53	Platin(IV)chlorid	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
54	Quecksilberacetat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
55	Rheniumorganyl [BrRe(CO) ₃ THF] ₂	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
56	Rhodium(III)chlorid-3-Hydrat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
57	Ruthenium(III)chloridhydrat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
58	Selendioxid (>97 %)	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
59	Silberchlorid	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
60	Titan(IV)isopropylat (97 %)	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
61	Tris(1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-heptafluor-7,7-dimethyloctandionato-(4,6)-europium	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
62	Tris-(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
63	Tris-(dipivalomethanato)-europium	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
64	Vanadylsulfathydrat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
65	Yttriumacetat (99.9 %)	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
66	Zink(II)acetat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	40.0 (52)
67	Zinkchlorid (98 %)	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
68	Zinn(II)chlorid	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
69	Zinnacetat	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)
70	Zirkoniumsulfat (97 %)	1 mL Chin.	1 h, 220°C	0 (0)

100 µmol, 39.2 mg, 1.0 Äq.) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**1**), 2,5-Di-*tert*-butylanilin (**8**) (220 µmol, 50.0 mg, 2.2 Äq.), Katalysator (10 µmol, 0.1 Äq.).

Lösemittel: Chin. = Chinolin

Tabelle 3: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Darstellung von **2** in DMSO oder NMP.

Nr.	Metallsalz	Lösemittel	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [mg (%)]
71	Ammoniummolybdat (99.98 %)	1 mL DMSO	1 h, 170°C	0 (0)
72	Blei(II)acetat	1 mL DMSO	1 h, 170°C	0 (0)
73	Zink(II)acetat	1 mL DMSO	1 h, 170°C	2.6 (3)
74	Ammoniummolybdat (99.98 %)	1 mL NMP	3 h, 210°C	0 (0)
75	Palladium(II)-acetat (98 %)	1 mL NMP	3 h, 210°C	0 (0)
76	Zink(II)acetat	1 mL NMP	3 h, 210°C	7.7 (10)
77	Phosphormolybdänsäure	1 mL NMP	3 h, 210°C	0 (0)

100 µmol, 39.2 mg, 1.0 Äq.) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**1**), 2,5-Di-*tert*-butylanilin (**8**) (220 µmol, 50.0 mg, 2.2 Äq.), Katalysator (10 µmol, 0.1 Äq.).

Lösemittel: DMSO = Dimethylsulfoxid; NMP = *N*-Methylpyrrolidon.

2.1.2.8 Ergebnisse des Screenings

Es konnten gute bis sehr gute Ergebnisse für die Umsetzung von Verbindung **1** mit dem primären aromatischen Amin **8** in den Lösemitteln Imidazol und Chinolin bei hohen Temperaturen erzielt werden.

Dabei zeigt sich, dass die Reaktion in Imidazol grundsätzlich keinen Katalysator benötigt, um den Farbstoff **2** zu erhalten (siehe Tabelle 2, Nr. 1 und 2). Jedoch kann durch Zusatz von Übergangsmetallsalzen in katalytischen Mengen die Ausbeute erheblich gesteigert werden. So führt die Zugabe von (NH₄)₂MoO₄ (Ammoniummolybdat) zu einer fast viermal so hohen Ausbeute wie ohne Zusatz, mit Palladium(II)acetat wird fast fünfmal soviel Produkt gebildet als ohne Metallzusatz. Die Ionenradien des Zinks (0.74 Å), des Palladiums (0.78 Å) und des Molybdäns (0.73 Å) in den untersuchten Salzen sind sehr ähnlich.²⁸ Hier könnte ein möglicher Zusammenhang mit der Katalysewirkung bestehen.

Dagegen läuft in Chinolin, als deutlich schwächerer Base im Vergleich zu Imidazol, trotz höherer Reaktionstemperatur die Reaktion äußerst langsam ab (Nr. 23). Eine erhebliche Katalyse ist jedoch durch den Zusatz von Zink(II)acetat zu verzeichnen. Es konnte eine etwa

200fach so große Produktbildung beobachtet werden als ohne Zusatz. Dies zeigt zudem, dass die Solvataion des Perylenbisanhydrids **1** gewährleistet ist. Durch die Aufnahme von Absorptionsspektren von Verbindung **1** in Chinolin mit und ohne Zusatz von Metallsalzen, konnte weiterhin gezeigt werden, dass bei jeweils gleichem Verhältnis von **1** zu Chinolin schon eine deutliche Löslichkeitssteigerung von **1** bei Zugabe von bestimmten Metallsalzen erfolgt. Das Solvens Chinolin alleine konnte **1** schon in geringem Maße in Lösung bringen. Mit Zinkacetat und Bleiacetat konnte eine deutliche Steigerung der Löslichkeit beobachtet werden. Der Zusatz von Ammoniummolybdat oder Palladiumacetat dagegen erbrachte keine Veränderung.

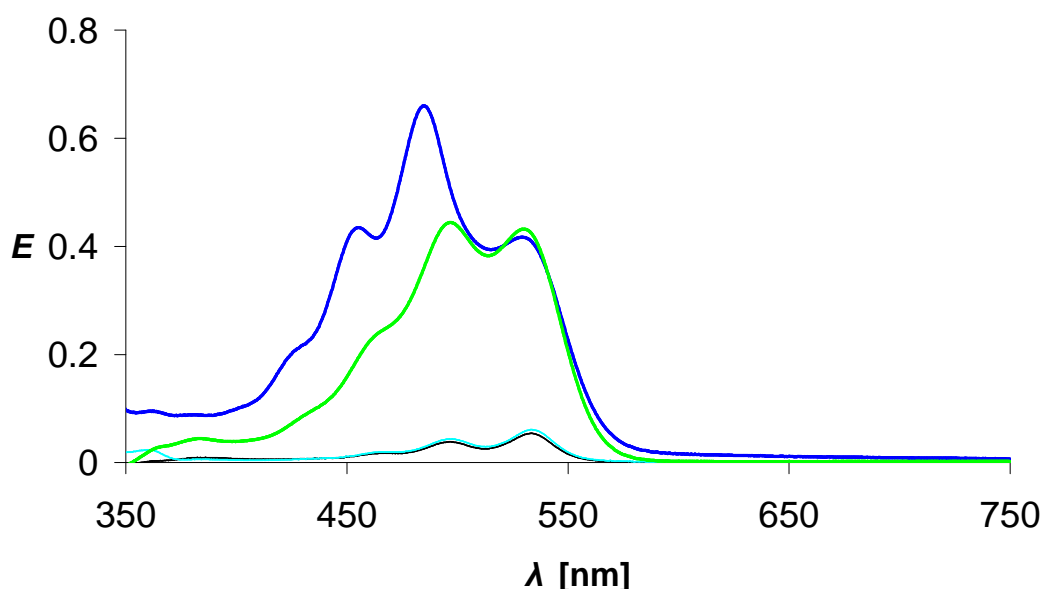


Abbildung 12: Absorptionsspektrum von **1** in Chinolin ohne Zusatz (schwarz), mit $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (türkis), mit Bleiacetat (grün) und Zinkacetat (blau).

Die Verwendung von DMSO und NMP als Lösemittel für die Umsetzung zu Verbindung **2** zeigte keinen Erfolg. Sie erschienen wegen mangelnder Solvataion des Perylenbisanhydrids **1** und zu geringer Basizität als ungeeignet.

2.1.3 Anwendbarkeit für die Synthese bichromophorer Perylenderivate

Die hervorragende Wirksamkeit des Katalysators Zinkacetat bei der Synthese von **2** soll im Weiteren in einer Reaktion zur Darstellung einer bichromophoren Spezies aus zwei funktionalisierten Perylenchromophoren getestet werden. Dabei wird zuerst ein reaktives Perylenbisimid mit einer freien Aminogruppe aus **S-13-MIMA (6)** und einem Überschuss eines aromatischen Diamins erzeugt. Dieses wird in einer weiteren Kondensationsreaktion mit **S-13-MIMA (6)** umgesetzt.

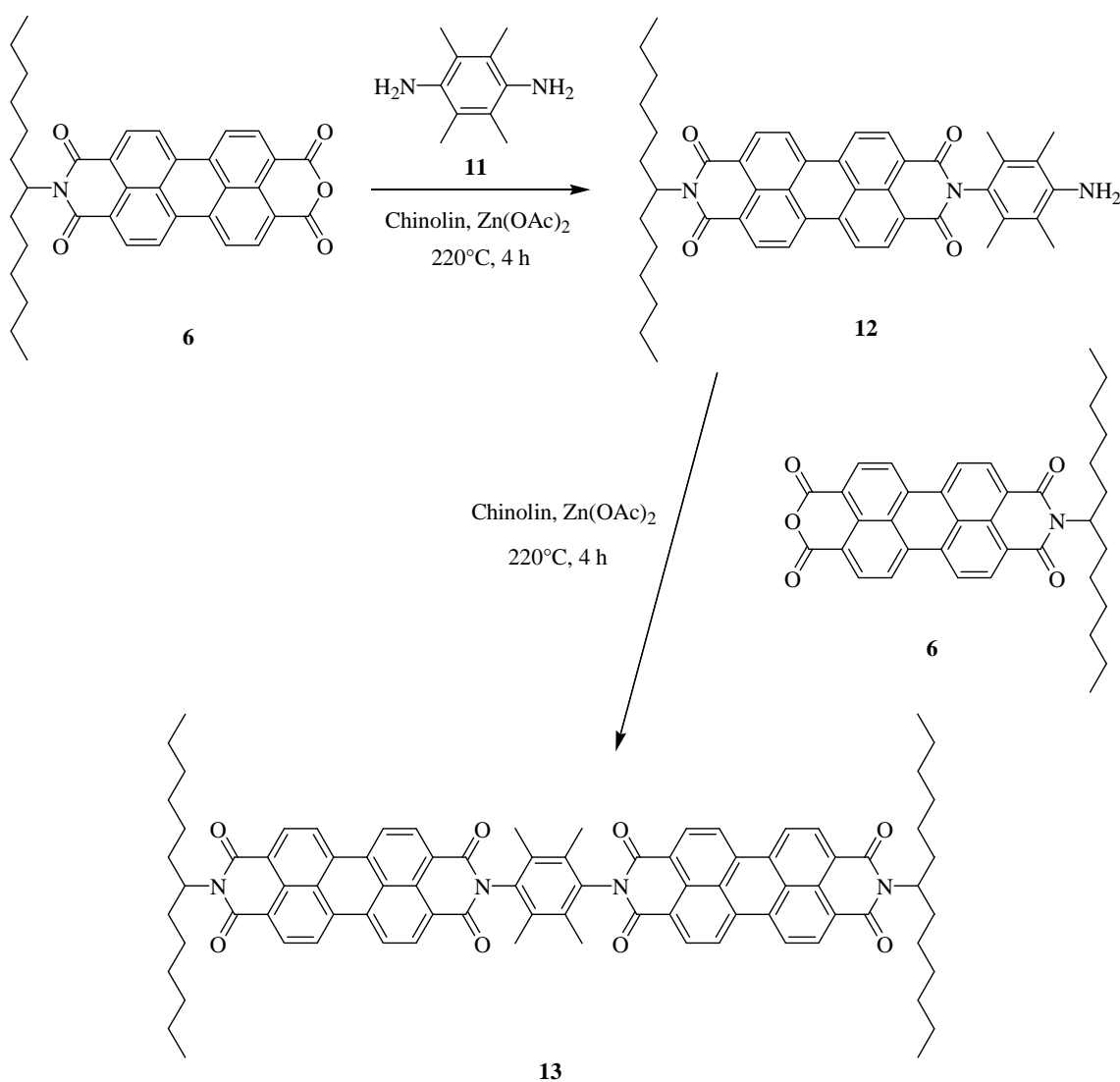


Abbildung 13: Synthese von Perylen-Perylen-Bichromophor **13**.

Die Reaktion zur reaktiven Aminokomponente wird in einer Kondensationsreaktion in Chinolin mit drei Äquivalenten 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-diamin (**11**) und 20 mol % Zinkacetat bewerkstelligt. Nach 4 h Reaktionszeit können nach säulenchromatographischer Reinigung trotz der sterischen Hinderung durch die Methylgruppen 87 Prozent des gewünschten Produkts *N*-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**12**) elementaranalysenrein erhalten werden. Der erste Schritt der Reinigung von Substanz **12** erfolgte mittels einer kurzen Säule über basisches Aluminiumoxid, bei der restliches **S-13-MIMA** (**6**) und andere polare Nebenprodukte abgetrennt werden konnten. Der zweite Reinigungsschritt erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel, bei der das Produkt vom, ebenfalls mit etwa 1 % Ausbeute als Nebenprodukt entstandenem, Bichromophor **13** separiert wird.

Zur Synthese des Bichromophors **13**²⁹ wird 1.1 Äquivalent von **12** mit **S-13-MIMA** (**6**) und 20 mol % Zinkacetat umgesetzt. Die gewünschte Verbindung kann nach säulenchromatographischer Reinigung in 47 % elementaranalysenrein erhalten werden. In Anbetracht der Größe der Moleküle und der sterischen Hinderung kann man von einem sehr guten Ergebnis sprechen.

Die erfolgreiche Bildung von **13** wird auch durch die Massenspektrometrische Analyse mittels **FAB** (Fast-Atom-Bombardment) und **MALDI** (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization), sowie mit Hilfe der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie belegt.

Wird bei sonst gleichen Bedingungen kein Zinkacetat als Katalysator verwendet so kann die Bildung von **13** zwar beobachtet werden, jedoch fällt diese mit etwa 1 % Ausbeute gering aus.

Bei der Synthese mit einem großen Überschuss an **12** (2 Äquivalente) steigt die Ausbeute von **13** mit 53 % nicht wesentlich.

Das 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-diamin (**11**) wird im Weiteren zur Erzeugung des Tetramethylphenyl-Standard-Spacers für die räumliche Separation von Chromophoren in einem Molekül verwendet. Er hat den Vorteil, dass es aufgrund der vier Methylgruppen wegen des sterischen Anspruchs nicht rotieren kann und die beiden Chromophore etwa in einer Ebene liegen. Vor allem aber verringern die Methylgruppen aufgrund der daraus resultierenden Molekülgeometrie sterisch das „ π -Stacking“ und folglich die Aggregation der Moleküle, sodass die Löslichkeit auch bei einem ausgedehnten π -System wie **13** erhalten bleibt.

Die erfolgreiche Synthese von **13** in guter Ausbeute im Solvens Chinolin mit Zinkacetat als Katalysator rundet somit das Ergebnis des Screenings ab. Es ist mit dieser Solvens/Katalysator-Kombination möglich, bichromophore Farbsysteme mit hohem sterischen Anspruch in guten Ausbeuten hochrein zu erhalten.

2.2 Entwicklung einer effizienten Synthesemethode zur Darstellung von Terrylenbisimiden

2.2.1 Darstellung von Terrylenbisimiden nach der „Green-Route“

Das nächst höhere Homologe des Perylentetracarbonsäurebisimids in der Reihe der Oligo-*peri*-Naphthaline ist das Terrylentetracarbonsäurebisimid. Das Absorptionsmaximum des Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimids liegt bei $\lambda = 652$ nm und ist somit im Vergleich zu den Perylenbisimiden ($\lambda_{\text{max}} = 527$ nm) 125 nm bathochrom (längerwellig) verschoben.

Die Synthese der Terrylene erfolgte zu Anfangs auf kompliziertem und teurem Weg über Kupplungen mit Zinn, Nickel oder Bororganylen³⁰. Durch die von Sakamoto³¹ beschriebene sogenannte „Green Route“, die die einfache Kopplung zweier Naphthalimid-Moleküle zu einem Perylenbisimid-Molekül in einer Stufe beschreibt, war auch eine neue, unkomplizierte und untoxische Synthesemöglichkeit für Terrylenbisimide entstanden³².

Anstatt zweier Naphthalimide werden einfach ein Naphthalimid und ein Perylen-3,4-dicarbonsäureimid auf gleichem Weg zur Reaktion gebracht. Die Kopplung erfolgt am besten mithilfe von Natrium- bzw. Kalium-*tert*-butoxid und starken, nicht-nucleophilen Basen wie 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN).²³

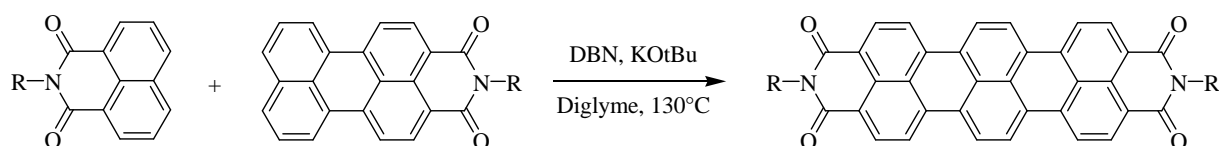


Abbildung 14: Synthese von Terrylenbisimid nach Reaktionsbedingungen von Sakamoto.

Als Lösemittel wird von Sakamoto Diglyme bevorzugt.

S. Poxleitner beschreibt in seiner Arbeit die erfolgreiche Synthese von S-19-Terrylenbisimid (7) unter diesen Bedingungen in moderater Ausbeute.^{23,33} Jedoch war die Synthese im weiteren Verlauf der Arbeit nicht mehr reproduzierbar. Der Versuch 7 auf dem gleichen Reaktionsweg darzustellen blieb auch in meiner Masterarbeit erfolglos.³⁴ Auch die Substitution des

Lösemittels Diglyme durch Chinolin, das eine bessere Solvatisierung der Reaktionskomponenten erreichen sollte, brachte keine Verbesserung.

2.2.2 Optimierung der Synthese von Terrylenbisimiden nach der „Green-Route“-Methode

2.2.2.1 Die Modellreaktion

Als Modell-Reaktion sollte die Umsetzung von *N*-(1-Nonyldecyl)-1,8-naphthalimid (**14**) mit *N*-(1-Heptyloctyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**15**) zum unsymmetrisch substituierten Terrylenbisimid-Kopplungsprodukt *N*-(1-Heptyloctyl)-*N'*-(1-nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäure-bisimid (**16**) dienen. Als Base wurden neun Äquivalente Kalium*tert*butoxid, als Hilfsbase DBN mit zwölf Äquivalente eingesetzt.

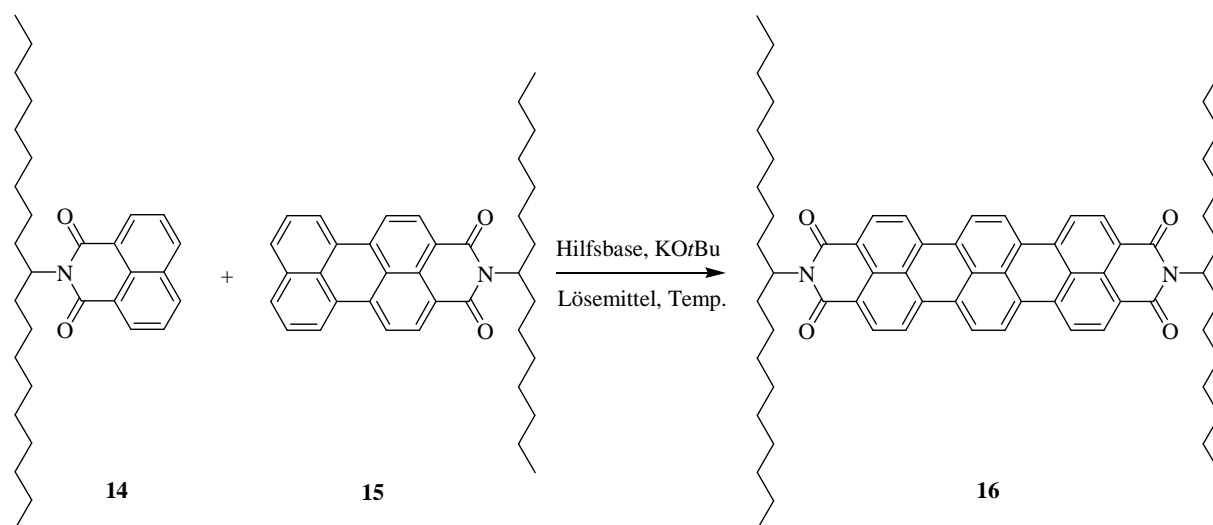


Abbildung 15: Modellreaktion für die Syntheseoptimierung von Terrylenbisimiden.

Die Reaktionsbedingungen sowie das Lösemittel wurden variiert. Zudem sollte die bislang bewährte Hilfsbase 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) durch andere nicht-nucleophile Basen oder Oxidationsmittel ersetzt werden. Die Reinigung des Produkts erfolgte *via* Säulenchromatographie über Kieselgel.

2.2.2.2 Darstellung der Kopplungskomponenten

Für die Durchführung der Optimierungsreaktion war die Synthese der beiden Kopplungskomponenten erforderlich.

Das Naphthalimid-Derivat **14** wurde über eine Kondensationsreaktion von **S-19-Amin (10)** und Naphthalsäureanhydrid (**17**) in einer Imidazolschmelze und anschließender säulenchromatographischen Reinigung mit 83 % Ausbeute erhalten.

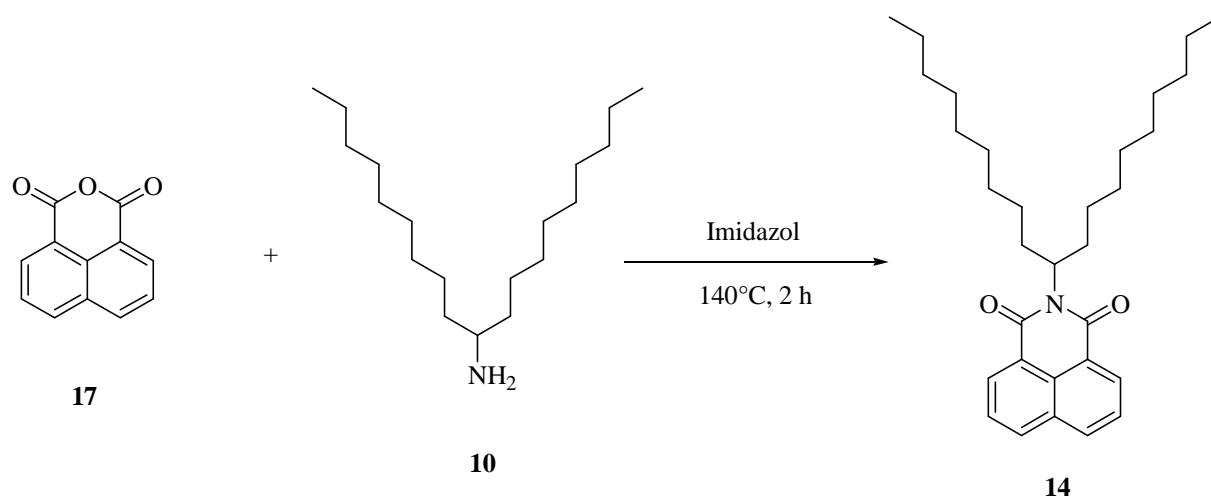


Abbildung 16: Synthese von *N*-(1-Nonyldecyl)-1,8-naphthalimid (**14**).

Die Substanz **14** hat aufgrund ihres langkettigen aliphatischen Rests eine honigartige Konsistenz und fluoresziert unter UV-Licht bläulich.

Die Perylenkopplungskomponente *N*-(1-Heptyloctyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (**15**) konnte durch eine in der Literatur bekannte Reaktion, entwickelt von *H. Langhals und F. Süßmeier*³⁵ erzeugt werden. Dort wurde die Decarboxylierung von **S-13-MIMA (6)** zu *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid durch Kupferpulver in 3-Picolin beschrieben. Hier wurde das *N*-(1-Heptyloctyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (**18**) statt Verbindung **6** eingesetzt.

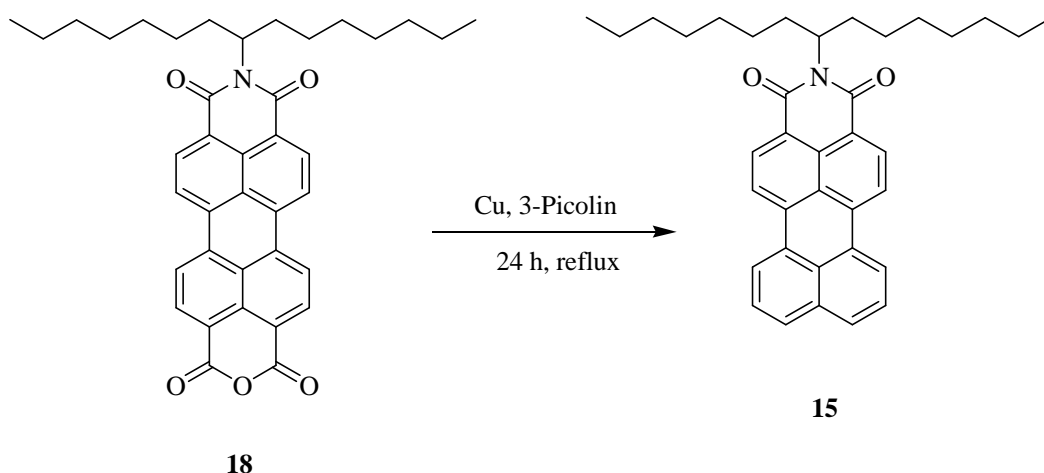


Abbildung 17: Synthese von *N*-(1-Heptyloctyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**15**).

2.2.2.3 Kopplung der Komponenten unter Variation der Bedingungen

Im Vergleich zu vorhergehenden Versuchen (siehe oben) Terrylenbisimide darzustellen, wurde in dieser Arbeit DBN und Kalium*tert*butoxid im Lösemittel vorgelegt und unter striktem Sauerstoffausschluss mit Hilfe von Argon-Schutzgasatmosphäre gearbeitet. In jedem Fall werden die beiden Kopplungskomponenten im entsprechenden Solvens gelöst und ebenfalls unter striktem Sauerstoffausschluss dem auf Reaktionstemperatur erwärmten Basengemisch zugegeben.

Bei der Verwendung von Diglyme und NMP als Lösemittel konnte mittels DC-Kontrolle nach 30 min Reaktionszeit bei 130°C nur eine äußerst geringe Umsetzung detektiert werden. In Chinolin war bei den gleichen Bedingungen zumindest eine Produktbildung gut erkennbar, welche sich jedoch auf unter 2 % belief.

Eine deutlich intensive Blaufärbung der Reaktionsmischung, als Indikator für die Kopplung, konnte im Lösemittel Toluol beobachtet werden. Die Reaktion wurde nach drei Stunden Rühren unter Rückfluss (111°C) beendet und das gewünschte Produkt **16** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit 48 % elementaranalysenrein isoliert werden. Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 6 h brachte kein besseres Ergebnis (45 %).

Die Reaktion wurde bisher jeweils mit zwei Äquivalenten Naphthalimid **14** durchgeführt. Eine

Verdopplung der Stoffmenge des Naphthalimids auf 4 Äquivalente brachte dagegen keine Erhöhung der Ausbeute. Diese war mit 41 % von **16** sogar etwas geringer als beim Einsatz von zwei Äquivalenten.

Bei der Zugabe vom Perylenmonoimid **15** ohne die Komponente Naphthalimid **14** konnte ebenfalls eine sofort einsetzende intensive Blaufärbung beobachtet werden. Diese kann auf die Bildung des Radikalanions des Perylenmonoimids zurückgeführt werden.

Unter milderen Bedingungen konnte bei 60°C das Radikalanion teilweise gebildet werden, jedoch blieb die weitere Umsetzung mit Naphthalimid **14** erfolglos. Nach Reaktionsabbruch konnten nur die Edukte zurückerhalten werden.

Bei Raumtemperatur konnte keine Bildung des Radikalanions beobachtet werden.

Auch eine Temperaturerhöhung auf 140°C für drei Stunden verursachte im Solvens Mesitylen nur eine Verschlechterung auf unter 40 % an **16**. Der Grund ist wohl in der zunehmenden Bildung von Nebenprodukten zu suchen.

Zuletzt sollte die Rolle der Hilfsbase DBN untersucht werden und diese durch verschiedene Zusatzstoffe ersetzt werden um Rückschlüsse auf den Mechanismus dieser Reaktion ziehen zu können.

Dabei wurde zuerst ein „Proton-Sponge“, es handelte sich um 1,8-Bis(dimethylamino)Naphthalin als starke Base und Ersatz für DBN, mit Kalium*tert*butoxid vorgelegt und die Reaktion unter gleichen Bedingungen in Toluol durchgeführt. Dieser soll als „Protonenspeicher“ bzw. „Protonenkäfig“ oder „Protonenträger“ wirken, und das Kalium-*tert*-butoxid in seiner Wirksamkeit unterstützt.

Es zeigte sich keine farbliche Veränderung der Reaktionslösung, was bedeutet, dass das Radikalanion von **15** nicht gebildet wird. Nach der Reaktionszeit von einer Stunde konnten *via* Dünnschichtchromatographie nur Edukte nachgewiesen werden.

Nimmt man an, dass das Radikalanion durch Elektronenübertragung seitens des DBNs gebildet wird, so könnte 1,3-Dinitrobenzol womöglich ein dem DBN ebenbürtiges Reagenz sein. Der Zusatz brachte jedoch keine Veränderung und es konnte weder Radikalanion noch Produkt detektiert werden. Zurück blieben wieder nur die beiden Edukte.

Als Ersatz für die mögliche Wirkungsweise des DBNs als Oxidationsmittel wurde auch der Zusatz von Kaliumpermanganat untersucht. Dies konnte jedoch auch mit Zugabe von dem Phasentransferreagenz Tetrabutylammoniumbromid sowie mit 18-Krone-6-Ether keine

Umsetzung bewirken. Eine Übersicht befindet sich in **Tabelle 4**.

Tabelle 4: Reaktionsbedingungen, Zusätze und Ausbeuten bei der Darstellung von 16 in diversen Lösemitteln.

Nr.	Lösemittel	15/14	Hilfsbase/Zusatz	Rkt.-Bedingungen	Ausbeute [%]
1	Chinolin	1:2	DBN	0.5 h, 130°C	<1
2	NMP	1:2	DBN	0.5 h, 140°C	<1
3	Diglyme	1:2	DBN	0.5 h, 140°C	<1
4	Toluol	1:2	DBN	3 h, RT	0
5	Toluol	1:2	DBN	3 h, 60°C	<1
6	Toluol	1:2	DBN	3 h, 111°C (reflux)	48
7	Toluol	1:4	DBN	3 h, 111°C (reflux)	41
8	Toluol	1:2	DBN	6 h, 111°C (reflux)	45
9	Mesitylen	1:2	DBN	3 h, 140°C	38
10	Toluol	1:2	„Proton-Sponge“	3 h, 111°C (reflux)	0
11	Toluol	1:2	1,3-Dinitrobenzol	3 h, 111°C (reflux)	0
12	Toluol	1:2	KMnO ₄	3 h, 111°C (reflux)	0
13	Toluol	1:2	KMnO ₄ , NBu ₄ Br, tBuOH	3 h, 111°C (reflux)	0
14	Toluol	1:2	KMnO ₄ , 18-Krone-6	3 h, 111°C (reflux)	0

100 µmol, 1.0 Äq. *N*-(1-Heptyloctyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**15**), 9.0 Äq. KO^tBu, 12.0 Äq. Hilfsbase/Zusatz.

2.2.2.4 Einfluss der Bromierung einer Kopplungsstelle des Perylenmonoimids

Ergänzend zur Wahl der Reaktionsbedingungen und Solvenses in vorhergehenden Unterkapiteln soll im Weiteren noch der Einfluss von Brom-substituierten Kopplungsstellen des Perylen-Monoimids in der Reaktion zu Terrylenbisimiden untersucht werden. Ziel ist die Darstellung des gut solvatisierbaren und symmetrisch substituierten Terrylenbisimids **7**, das für weitere Funktionalisierungen vorgesehen ist.

Die Darstellung der Perylenmonoimid-Kopplungskomponenten erfolgte im ersten Schritt wie schon in **Kapitel 2.2.2.2** beschrieben nach einer Synthesemethode von *Langhals und Süßmeier*³⁵. Hier wurde zuerst ausgehend von **S-19-MIMA (19)** das *N*-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**20**) (analog der Synthese von **15**) synthetisiert. Die Verbindung konnte mit 75 % Ausbeute elementaranalysenrein erhalten werden.

Das Absorptionsspektrum der Verbindung zeigt eine breite Absorptionsbande mit zwei Extremwerten. Der maximale Extinktionskoeffizient ϵ bei 482.6 nm beträgt 31900 L·mol⁻¹·cm⁻¹, der bei 505.6 nm beträgt 31000 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

Für die Bromierung an 9-Position des Perylengerüsts wurde nach einer Vorschrift von *H. Langhals und L. Feiler* verfahren.³⁶

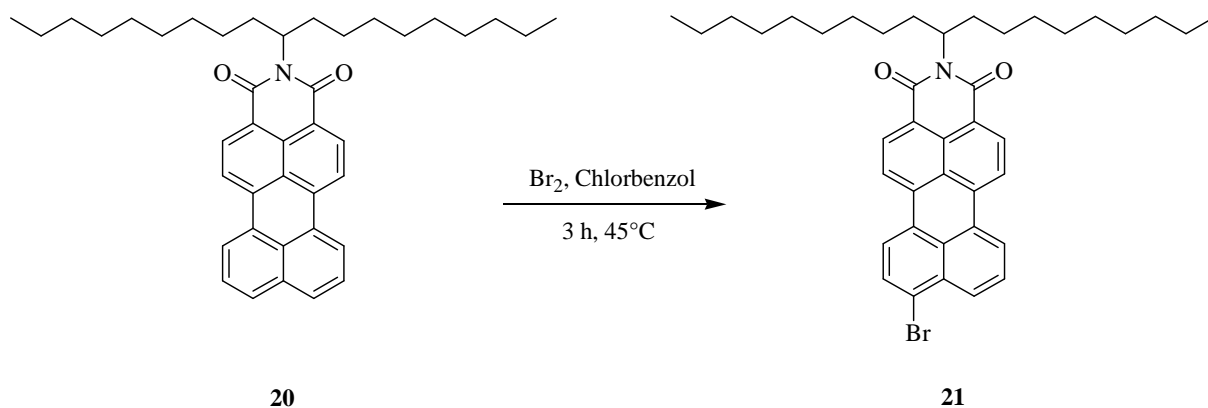


Abbildung 18: Synthese von *N*-(1-Nonyldecyl)-9-brom-3,4-perylendicarbonsäureimid (**21**).

Das *N*-(1-Nonyldecyl)-9-brom-3,4-perylendicarbonsäureimid (**21**) sollte nun unter gleichen Bedingungen wie das nicht bromierte **20** mit Naphthalimid **14** zum **S-19-Terrylenbisimid (7)** umgesetzt werden.

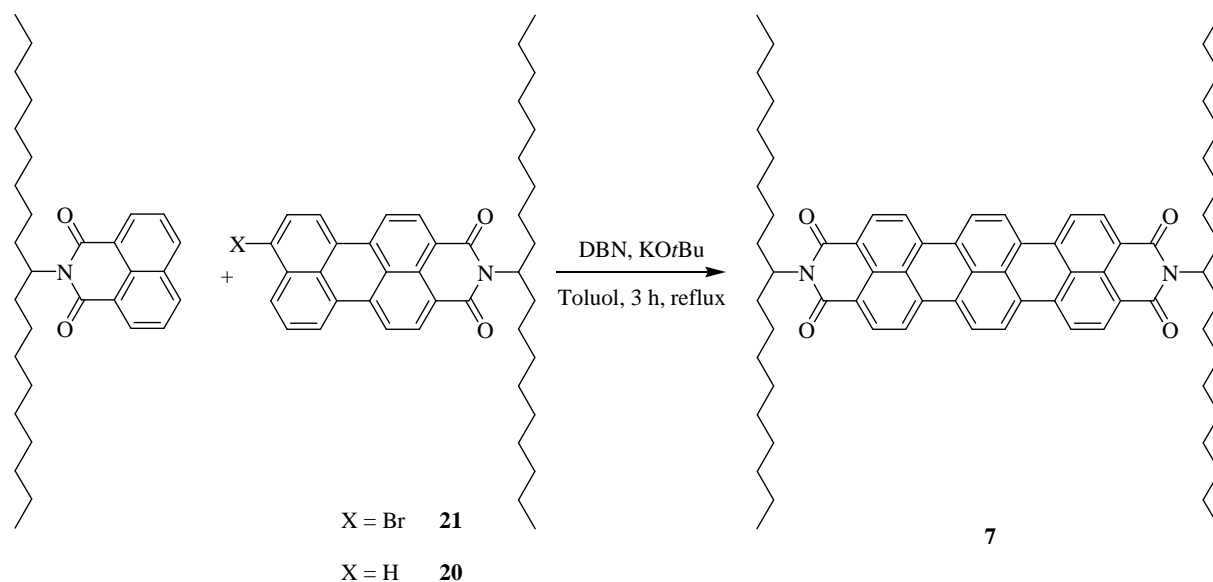


Abbildung 19: Synthese von **S-19-Terrylenbisimid (7)** mit und ohne bromierter 9-Position des Perylenmonoimids.

Dabei konnte beobachtet werden, dass mit dem Monoimid **20** ohne Brom in 9-Position mit 57 % Ausbeute ein sehr gutes Ergebnis erzielt werden konnte. Dagegen konnten nur 23 % des gewünschten Produkts bei Verwendung der bromierten Verbindung **21** erhalten werden.

Das **S-19-Terrylenbisimid (7)** weist mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 136700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 651.8 nm einen deutlich höheren Wert auf als **S-13 (3)** mit $\epsilon = 88000$ bei 526.8 nm.

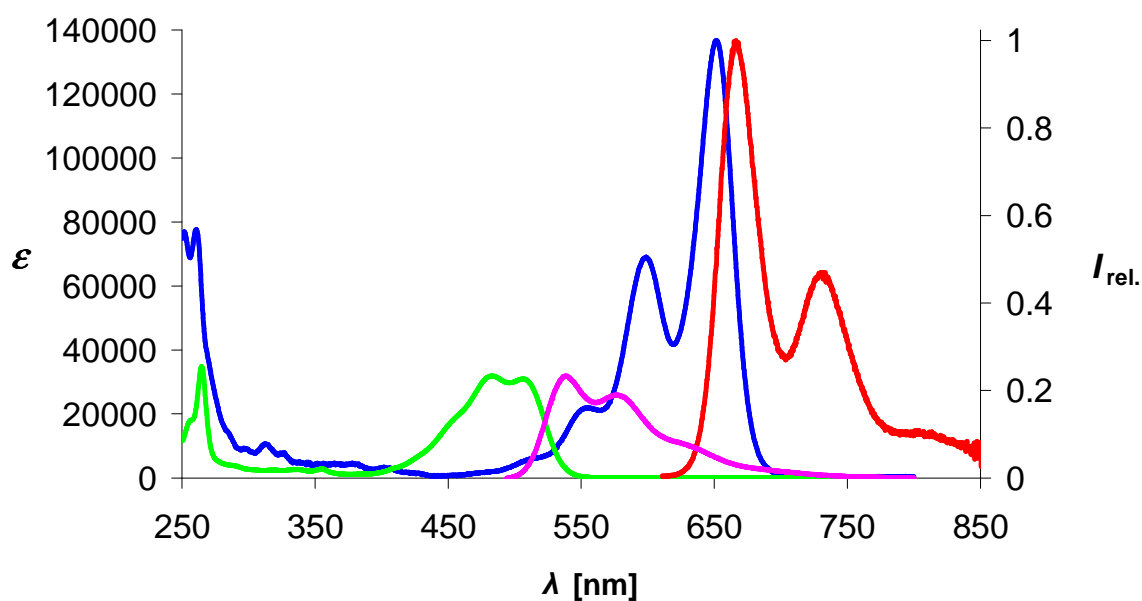


Abbildung 20: Absorptionsspektrum von 20 (grün) und 7 (blau); Fluoreszenzspektren von 20 (rosa) und 7 (rot).

Zudem wurde als Nebenprodukt das **S-19**-Quaterrylenbisimid (**22**) in etwa 3 % Ausbeute gebildet, da das bromierte Perylenmonoimid **21** durch eine Homokupplung auch mit sich selbst reagiert.

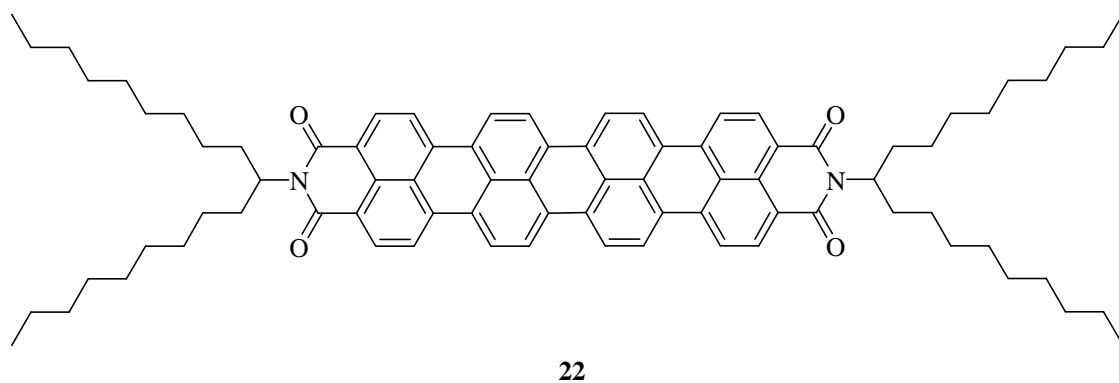


Abbildung 21: *N,N'*-Bis-(1-nonyldecyl)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurebisimid (**22**).

Der aromatische Kern des Farbstoffs **22** ist im Vergleich zum **S-19**-Terrylenbisimid um eine Naphthalineinheit verlängert was eine bathochrome Verschiebung von 110 nm des Absorptionsmaximums in Bezug auf das Terrylenbisimid **7** verursacht.

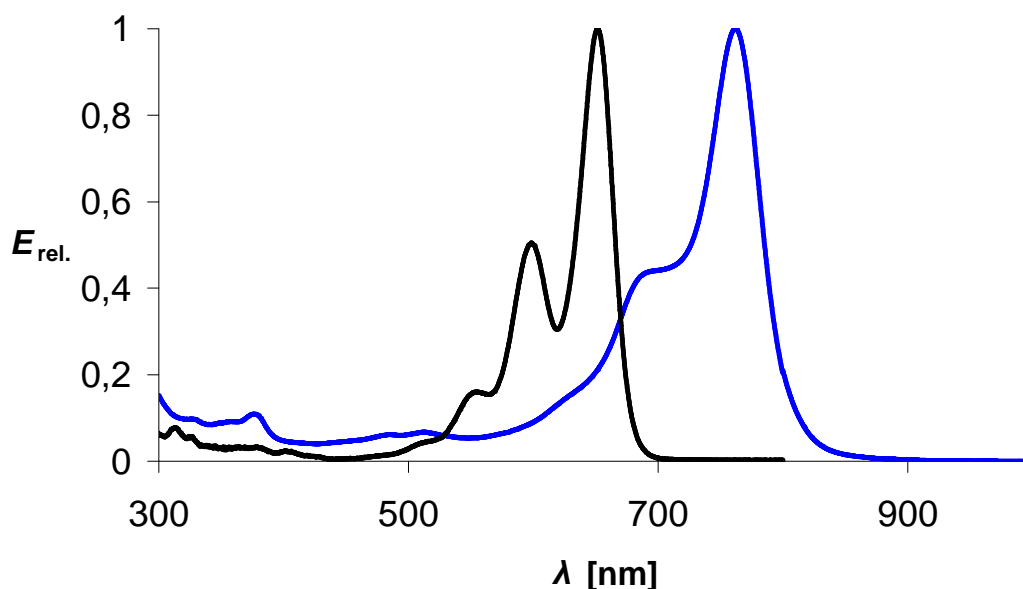


Abbildung 22: Absorptionsspektren von **7** (schwarz) und **22** (blau).

Die Bildung von Quatterrylenbisimiden wurde bei der Umsetzung von nicht bromierten Perylenmonoimid-Spezies nicht beobachtet.

2.2.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Syntheseoptimierung

Die Optimierung der Synthese von Terrylenbisimiden war aufgrund der hohen Ausbeuten und der vollständigen Reproduzierbarkeit erfolgreich. Es konnte gezeigt werden, dass schon ein geringer Überschuss an der leichter zugänglichen Kopplungskomponente **14** ausreicht um maximale Ausbeute an Kopplungsprodukt **16** zu erreichen. Das preferierte Solvens Toluol hat den Vorteil gegenüber dem von Sakamoto favorisierten Diglyme, dass es die Edukte, das Basengemisch und das Produkt gut solvatisiert und so zu erheblich höheren und verlässlicher reproduzierbaren Ausbeuten führt. Zudem ist es preisgünstiger, weniger toxisch und leicht

durch Destillation oder Ausfällen mit Methanol entfernbar.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass die vorherige Bromierung der Perylenkomponent an 9-Position anstatt einer erhofften Verbesserung sogar eine erhebliche Verschlechterung der Ausbeute an **7** bewirkte. Jedoch können bromierte Perylenmonoimide wie **21** für die Synthese von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Quaterrylenbisimiden verwendet werden, die damit in einem Syntheseschritt zugänglich sind.

2.3 Ein-/Ausschalten der Fluoreszenz von Perylenbisimiden mittels elektronenreichen Methoxy-Substituenten

Das optische Schalten von Fluoreszenzlicht durch photoinduzierten Ein-Elektronen-Transfer (PET^{ix} bzw. SET^x) ist ein sehr umfangreich untersuchtes Forschungsgebiet, das bereits viel versprechende Anwendung im Bereich der Sensorik (Abtasten) und der Informationsverarbeitung im molekularen Maßstab findet. Schon 1982 konnten *H. Langhals u. A. Rademacher*³⁷ eine Löschung der Fluoreszenz von Perylenbisimiden durch elektronenreiche Substituenten (z. B. Hydroxy- o. Methoxy-Gruppe) beobachten. Bei einer späteren Arbeit von *H. Langhals u. W. Jona*³⁸ konnte ein Perylenbisimid-Derivat mit dieser Eigenschaft, verursacht durch eine freie Amino-Gruppe, für den UV/Vis-spektroskopischen Nachweis von Carbonylverbindungen eingesetzt werden. Dieses Phänomen wurde bereits damals als eine Ein-Elektronen-Übertragung auf das Perylenbisimid durch ein *n*-Orbital des Substituenten, welches energetisch höher gelegen ist als das HOMO des Chromophors, beschrieben. Ähnlich funktionalisierte Perylenbisimide können, wie in einer 2010 erschienenen Arbeit von *H. Langhals und T. Pust* diskutiert wurde, für den Einsatz als *pH*-Indikator in wässrigen Systemen genutzt werden.³⁹ In einer weiteren Arbeit von *H. Langhals und S. Saulich*⁴⁰ wurde eine Ein-Elektronen-Übertragung von nichtfluoreszierenden im UV-Bereich absorbierenden Chromophoren auf das bathochromer absorbierende Perylenbisimid beschrieben, die zur Minderung und sogar Auslöschung der Fluoreszenz bei Letzterem geführt haben. Einen experimentellen Nachweis für Ladungstrennung eines kovalent verbundenen Donor-Akzeptorpaars nach Anregung des Akzeptors wurde in einem Artikel von *H. Langhals und L. Flamigni et al.* erbracht.⁴¹

Da Perylenbisimide leicht zu ihren Radikalanionen reduziert werden können⁴¹ ($E_0 \approx -0.6$ eV geg. GKE^{xi}), welche durch ihre breite und intensive Absorption im NIR-Bereich mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie nachweisbar sind, stellen sie ideale Modellsysteme für eine mechanistische Untersuchung mit Hilfe von stationären und zeitaufgelösten Spektroskopiemethoden dar.

^{ix} PET: engl.: Photo-induced Electron Transfer

^x SET: engl.: Single Electron Transfer

^{xi} GKE: Gesättigte Kalomel-Elektrode

Die bei der Fluoreszenzdeaktivierung des Perylenbisimids ablaufenden Prozesse können allgemein wie folgt zusammengefasst werden:

Nach Anregung des Perylenbisimids in seinem Absorptionsbereich wird ein im HOMO befindliches Elektron in einen angeregten Zustand (etwa $2,3 \text{ eV}^{\text{xii}}$) versetzt, der energetisch ausreichend hoch liegt, dass das so gebildete energetisch niedrigere SOMO ein Elektron von einem energetisch nahe liegenden HOMO eines elektronenreichen Substituenten aufnehmen kann. Das Zurückfallen eines des im energetisch höher liegenden SOMO befindlichen Elektrons in das niedrigere SOMO unter Abgabe eines Photons (Fluoreszenzlicht) wird dadurch aufgrund des *Pauli-Prinzips* effizient verhindert und die Fluoreszenz wird gequencht. Aufgrund der kurzen Fluoreszenzlebenszeit der Perylenbismide (ca. 3.8 ns) muss der Elektronen-Donor sehr nahe, also möglichst direkt am Chromophor gebunden sein, damit der Elektronentransfer genügend schnell erfolgt.

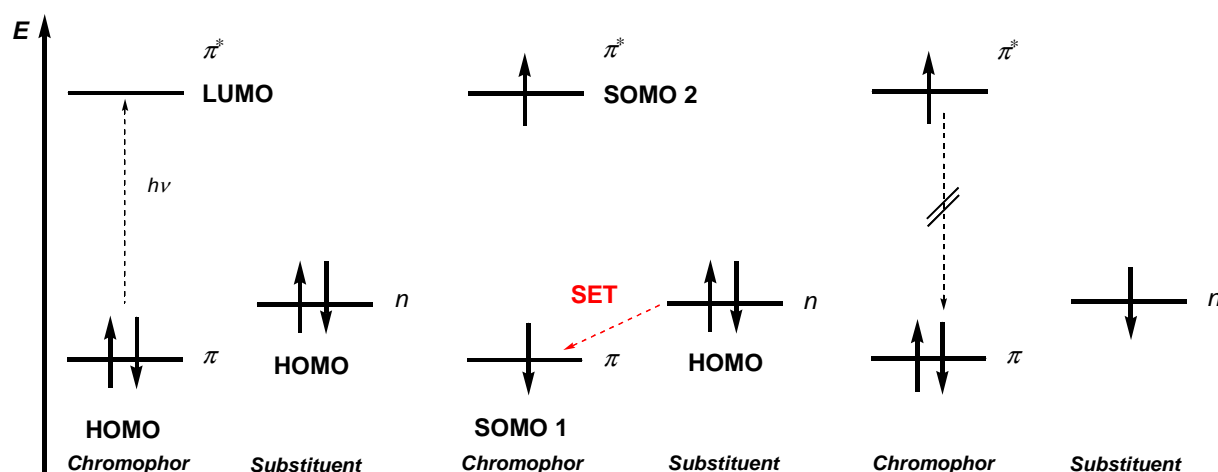


Abbildung 23: Mechanismus des *Single Electron Transfer* (SET) zur Fluoreszenzlöschung.

Ein für weiterreichende Untersuchungen geeignetes System stellen Methoxy-substituierte Phenylreste an der *N*-Position von Perylenbisimiden dar. Diese werden im Weiteren als sogenannte Diaden betrachtet.

Es wurden Methoxybenzol-Perylenbisimide mit unterschiedlichen Substitutionsmustern synthetisiert und die spektroskopischen Eigenschaften untersucht, um Rückschlüsse auf einen

^{xii} gemessen in der Arbeitsgruppe von Dr. Lucia Flamigni (ISOF-CNF Bologna) bei 77 K in festem Toluol.

genauen Mechanismus ziehen zu können. Desweiteren wurden die Oxidationspotentiale der Verbindungen bestimmt und DFT-Rechnungen durchgeführt.⁴²

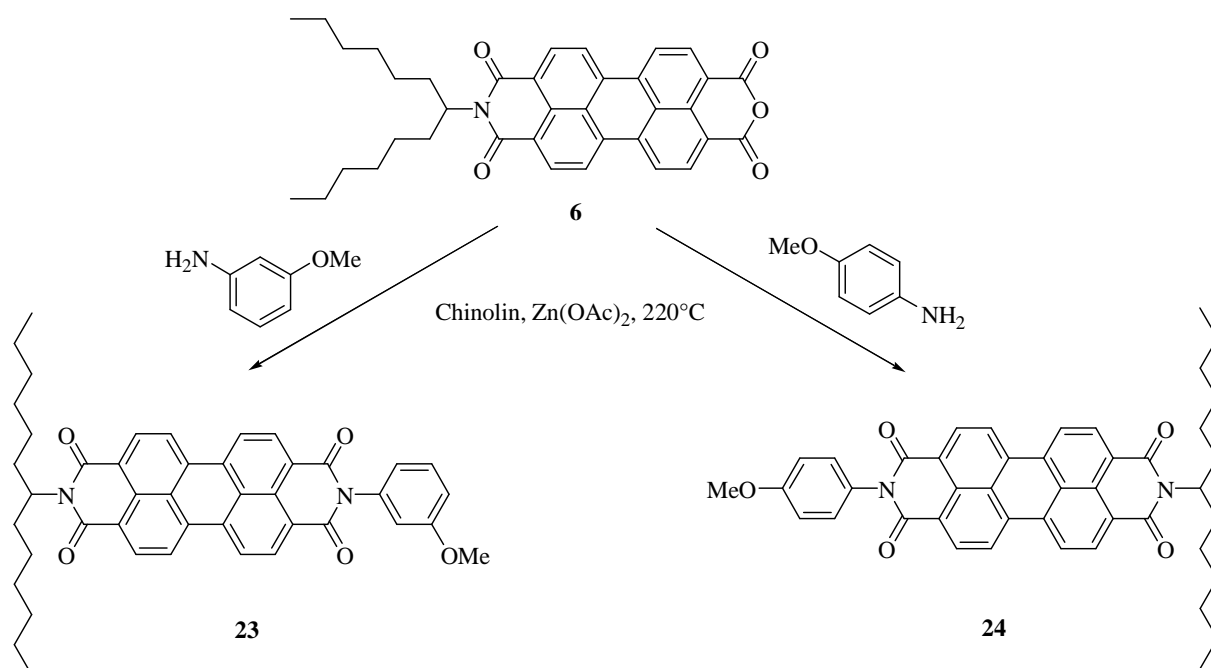


Abbildung 24: Synthese der Perylenbisimide **23** und **24**.

Die Synthese der Zielsubstanzen erfolgte über Kondensationsreaktionen von **S-13-MIMA** (**6**) mit entsprechenden Methoxy-Anilin-Derivaten. Die beiden Derivate **23** und **24** wurden in Chinolin mit Zinkacetat als Katalysator dargestellt. Die gewünschten Produkte konnten in sehr guten Ausbeuten von 88 und 93 % elementaranalysenrein erhalten werden.

Als Referenzsubstanz wurde das Perylenbisimid **25** mit einem unsubstituierten Phenylrest analog zur Synthese von **23** und **24** dargestellt und spektroskopisch untersucht.

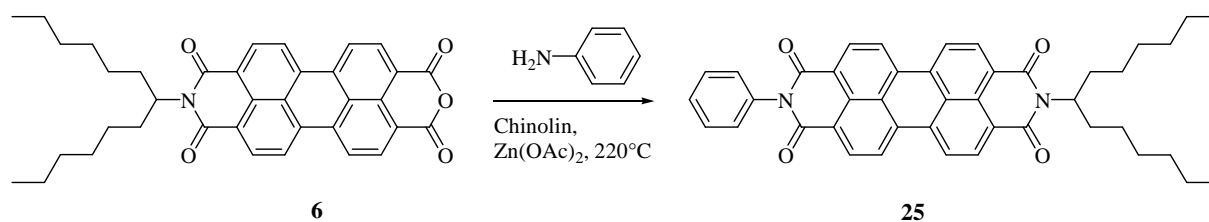


Abbildung 25: Synthese des Perylenbisimids **25** als Referenzsubstanz.

Das Perylenbisimid-Derivat **25** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit 89 % Ausbeute elementaranalysenrein erhalten werden. Das Absorptionsspektrum zeigte die charakteristischen Banden der Perylenbisimide. Die Fluoreszenzquantenausbeute des Einzelchromophors betrug in den Lösemitteln Toluol, Chloroform und Dichlormethan annähernd 100 % was einen SET-Mechanismus ausschließt. Die Fluoreszenzlebensdauer-Messung ergab in Toluol und Dichlormethan einen Wert von $\tau = 3.8$ ns.

Das Absorptionsspektrum der Verbindung **23** in Chloroform zeigt die typischen Perylenbisimid-Banden mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 88300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ am Maximum bei 526.7 nm. Das Fluoreszenzspektrum entsprach dem von **S-13 (3)**. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform (Dielektrizitätskonstante $\epsilon \approx 4.8$) betrug nur 77 % und war damit im Vergleich zu **25** ($\Phi \approx 100$ %) mit einem unsubstituierten Phenylrest deutlich niedriger.

Die Fluoreszenzquantenausbeute im etwas polaren Lösemittel Dichlormethan^{xiii} ($\epsilon \approx 8.9$) konnte auf 72 % bestimmt werden. Im sehr unpolaren Toluol^{xiii} ($\epsilon \approx 2.4$) konnten 99 % gemessen und somit keine Fluoreszenzdeaktivierung festgestellt werden. Damit ist eine deutliche Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Lösungsmittelpolarität erkennbar. Die Fluoreszenzlebensdauer in Toluol betrug bei einer Anregungswellenlänge von 465 nm für **23** etwa 3.7 ns, in Dichlormethan nur 2.6 ns. Bei Letzterem ist eine Abnahme der Lebenszeit im Vergleich zu **25** im polaren Solvens erkennbar. Bei einer Temperatur von 77 K wurden in Toluol ebenfalls 3.8 ns Lebenszeit gemessen.

^{xiii} Messungen in CH_2Cl_2 und Toluol wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. Lucia Flamigni (ISOF-CNF Bologna) durchgeführt.

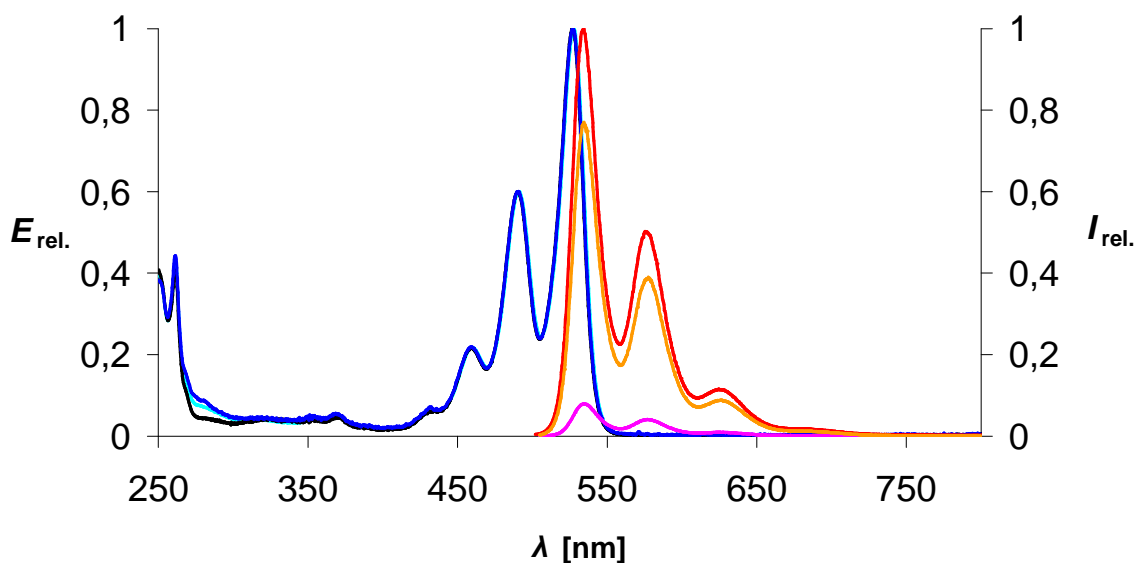


Abbildung 26: Absorptionsspektren der Verbindungen **25** (schwarz), **24** (blau), **23** bzw. **27** (türkis) und Fluoreszenzspektrum von **25** ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rot), **23** ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (orange) und **24** ($\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) (rosa) in Chloroform.

Das Absorptionsspektrum der Diade **24** in Chloroform zeigte die typischen Perylenbisimid-Banden und wies am Maximum bei 527.5 nm einen molaren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 86900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ auf. Das Fluoreszenzspektrum zeigte die charakteristische Bandenstruktur von **S-13 (3)**. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform betrug bei **24** nur noch 8 % und war somit erheblich niedriger als bei **25**.

Die Fluoreszenzquantenausbeute in Dichlormethan konnte ebenfalls mit 8 %, in Toluol nur noch mit 19 % gemessen werden. In allen verwendeten Solvenses unterliegt die Verbindung einer starken Fluoreszenzdeaktivierung, wobei diese in den polareren Medien noch deutlicher ausgeprägt ist. Die Fluoreszenzlebenszeit bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm und 295 K betrug 720 ps in Toluol, 225 ps in Dichlormethan. Beide Messwerte liegen deutlich unter dem für nicht-fluoreszenzdeaktivierte Perylenisimide wie **25** (3.8 ns). Bei einer Messtemperatur von 77 K in festem Toluol konnte keine Fluoreszenzdeaktivierung festgestellt werden. Auch die Fluoreszenzlebensdauer entsprach mit 3.8 ns dem Wert für **25**. Somit kann festgestellt werden, dass der Prozess der Fluoreszenzdeaktivierung thermisch begünstigt ist und in festem Medium (Toluol-Glas) stark unterdrückt wird.

Im transienten Absorptionsspektrum^{xiv} (siehe **Kapitel 2.5.2.1**) mit Picosekundenauflösung und einer Anregungswellenlänge von 532 nm (35 ps, 3.5 mJ) konnten für die Referenzsubstanz **25** ohne Methoxy-Substituent in den Lösemitteln Toluol und Dichlormethan unterschiedliche Signale detektiert werden. Während in beiden Lösemitteln die stimulierte Emission (SE) im negativen Bereich von 575-620 nm detektiert werden konnte, zeigte die Verbindung im positiven Bereich ein mäßig intensives Signal bei 690 nm und eine breitere Absorption bei 800-900 nm in Toluol, wohingegen in Dichlormethan ein schärferes, sehr intensives Signal bei etwa 710 nm und eine schwächere Absorption im Bereich von 750-950 nm beobachtet wurde. Trotz ihrer unterschiedlichen Signale im positiven Bereich wurden beide Spezies als Absorption des elektronisch angeregten Zustands (ESA) mit einer Lebenszeit im Bereich der Fluoreszenzlebenszeit von **25** identifiziert.

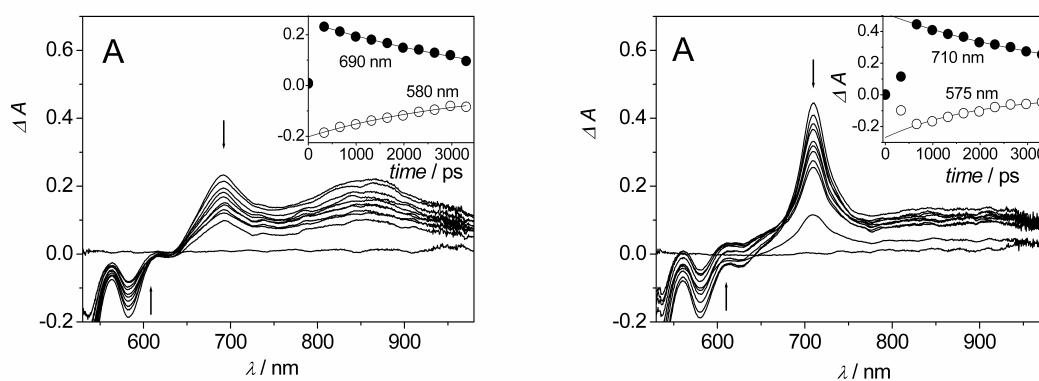


Abbildung 27: Transientes Absorptionsspektrum der Verbindung **25** in Toluol (links) und Dichlormethan (rechts).

Für die in Toluol ungequenchte Verbindung **23** konnten in beiden Lösemitteln die gleichen Signalmuster festgestellt werden, ebenso für die in beiden Solvenses stärker gequenchte Verbindung **24**. Jedoch konnte in keinem der drei Fälle (**23**, **24**, **25**) die Bildung eines weiteren Intermediats wahrgenommen werden.

^{xiv} Anregungs-Abfrage-Experiment basierend auf einem Nd:YAG-Laser (Continuum PY62/10, Pulsfolge: 35 ps, $\lambda = 532$ nm, 3.5 mJ).

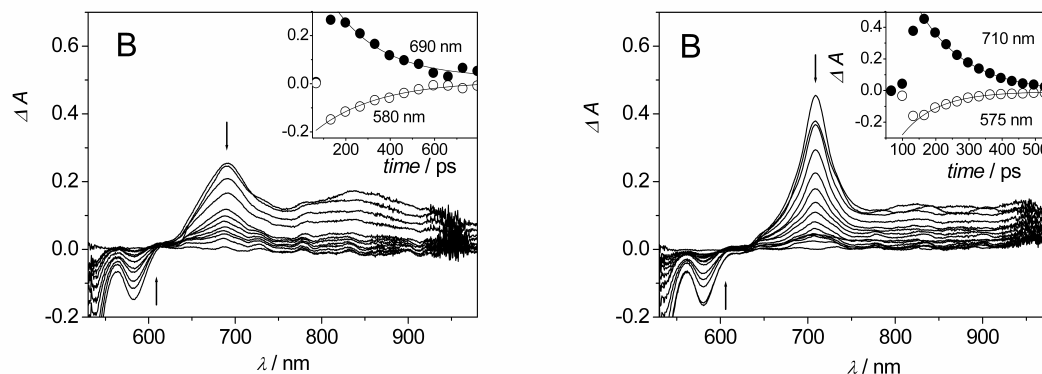


Abbildung 28: Transientes Absorptionsspektrum der Verbindungen 23, 24 und 26 in Toluol (links) und Dichlormethan (rechts).

Zum Vergleich wurden noch zwei weitere Derivate herangezogen. Zum einen das in ortho-Position substituierte Perylenbisimid **26**⁴³ und zum anderen die Trimethoxy-Verbindung **27**⁴⁴.

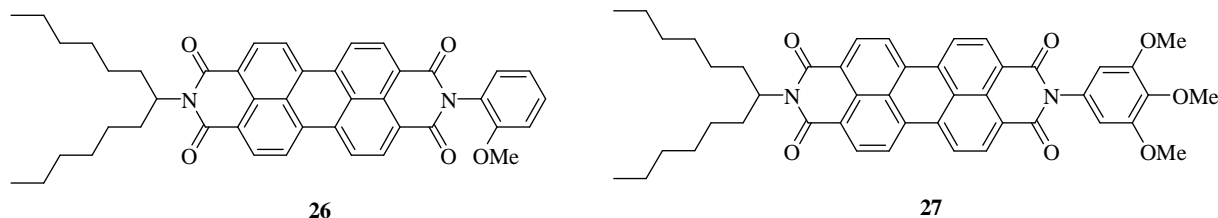


Abbildung 29: Struktur der Chromophore 26 und 27.

Verbindung **26** weist die gleichen optischen Eigenschaften wie die Verbindung **23** auf. Allerdings beträgt die Fluoreszenzquantenausbeute auch in Chloroform und Dichlormethan annähernd 100 %.

Das Derivat **27** zeigt exakt das gleiche Absorptionsspektrum wie **23**, ist dagegen in allen Solvens fast vollständig fluorezenzgelöscht. Die Fluoreszenzlebenszeit wurde auf 33 ps in Toluol und 52 ps in Dichlormethan bestimmt. Im transienten Absorptionsspektrum kann im Solvens Toluol im negativen Bereich des Spektrums keine stimulierte Emission nachgewiesen werden. Im positiven Bereich unterschieden sich die Signale eindeutig von denen der Verbindungen **23**, **24** und **25**. Das Spektrum zeigt breite Banden bei 700, 800 und 960 nm.

Diese können dem Radikalanion des Perylenbisimids zugeordnet werden.

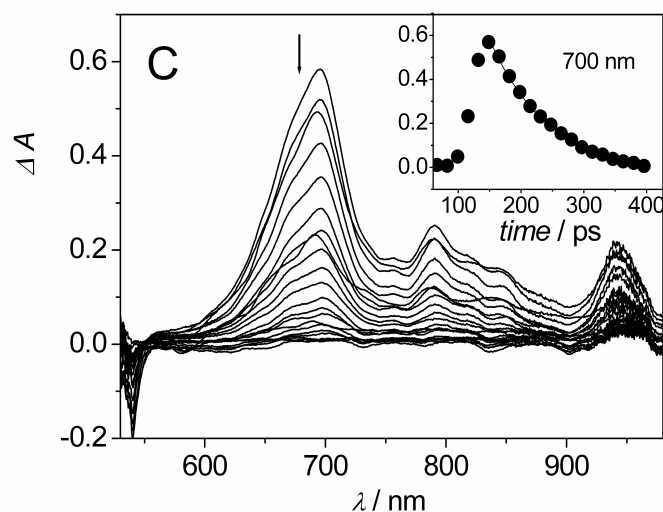


Abbildung 30: Transientes Absorptionsspektrum der Verbindungen **27** in Toluol.

Daraus kann geschlossen werden, dass hier eine Ladungstrennung nach dem oben beschriebenen SET-Mechanismus stattfindet, nach dem Prinzip, dass der Methoxy-Substituent als Elektronen-Donor fungiert und das Perylenbisimid als Elektronen-Akzeptor. Diese Annahme wird zusätzlich von der Temperaturabhängigkeit der Spektren und der daraus resultierenden Abnahme der Bewegungsfreiheit des Systems unterstützt. Die Fluoreszenzauslöschung kann als dynamischer Prozess betrachtet werden. Dieser kann im Falle einer Ladungstrennung durch frei bewegliche Lösemittelmoleküle stabilisiert werden, da sich diese neu anordnen können. Im starren Zustand, hier in gefrorenem Toluol, kann eine Umorientierung nicht stattfinden und der ladungsgetrennte Zustand wird durch die negative Triebkraft sehr ungünstig.

Zur Interpretation dieser Besonderheit wurden die Oxidationspotentiale⁴⁵ der jeweiligen Methoxy-Phenyl-Reste und deren Hammett-Substitutionskonstanten⁴⁶ betrachtet.⁴² Im Falle von Verbindung **26** konnte wegen des schlecht zu erfassenden Einflusses von sterischen Wechselwirkungen keine exakte Angabe bezüglich der Hammett-Konstante gemacht werden. Zudem wurden die Moleküle **23** bis **27** quantenchemisch mit der Methode DFT-B3-LYP berechnet.

Bei Betrachtung der Hammett-Konstanten konnte für den Perylenbisimid-Substituenten der Verbindung **23** eine etwas elektronenziehende ($\sigma = +0.12$), für die Substituenten der Verbindungen **24** ($\sigma = -0.27$) eine stärker und **27** eine schwächer ($\sigma = +0.12$; $+0.12$; -0.27) elektronenschiebende Wirkungen in Bezug auf das N-Atom des Imids festgestellt werden. Damit konnte der Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzlöschung und der elektronenschiebenden Wirkung aber noch nicht eindeutig beschrieben werden, da der stärker aktivierte Substituent (Donor) der Verbindung **24** eine wesentlich schwächere Fluoreszenzlöschung verursacht als der des nur sehr gering aktivierten Substituenten der Verbindung **27**.

Die detektierte Bildung des Radikalanions bei **27** lässt auf eine Oxidation des Trimethoxyphenyl-Rests als Funktion eines Elektronen-Donors und einer Reduktion der Perylenbisimid-Einheit, die als Elektronenakzeptor fungiert, durch einen wie oben beschriebenen SET-Mechanismus schließen. Bei Betrachtung der Oxidationspotentiale^{xv} der unterschiedlichen Aryl-Substituenten, konnte gezeigt werden, dass der Trimethoxy-Phenyl-Substituent von **27** deutlich leichter oxidierbar (+1.42 V) ist als die drei Monomethoxy-Substituenten von **23**, **24** und **26** (+1.76 V). Alle Methoxy-Substituenten sind zudem deutlich leichter oxidierbar als der Phenyl-Substituent der Vergleichssubstanz **25** (+2.48 V).

Mit den Werten für die Oxidationspotentiale der Substituenten und dem Wert für **S-13 (3)** ($E^0 = -0.62$ V in CH_2Cl_2) konnten näherungsweise die Energie-Niveaus für die ladungstrennten Zustände (CS) der fünf Diaden **23**, **24**, **25**, **26**, und **27** in beiden Solventien abgeleitet werden und mit der Energie des elektronisch angeregten Zustands (für alle $E \approx 2.3$ eV) der jeweiligen Substanzen verglichen werden.^{xvi}

^{xv} E_{ox} gemessen in Acetonitril geg. GKE⁴⁵

^{xvi} Rechnungen wurden in der Arbeitsgruppe um Dr. L. Flamigni (ISOF-CNF Bologna) durchgeführt.

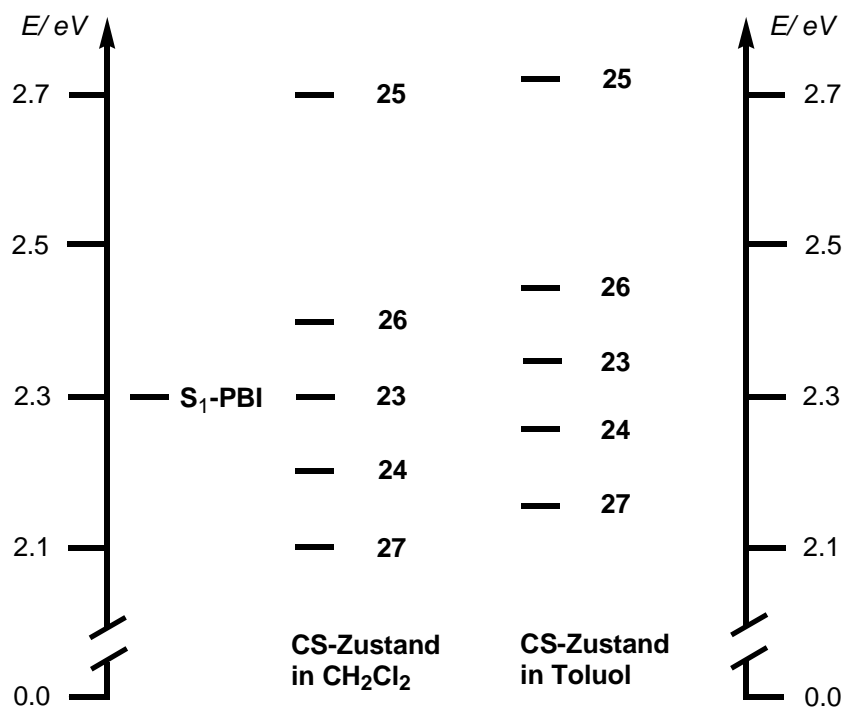


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Energie-Niveaus von den CS-Zuständen der Diaden 23 bis 27 verglichen mit ihrem elektronisch angeregten Zustand S₁-PBI.

Für die Trimethoxy-Verbindung **27** konnte in beiden Lösemitteln die niedrigste Energie ($E \approx 2.1$ eV) aller CS-Zustände ermittelt werden, für die Verbindung **25** ohne Methoxy-Gruppe die höchste ($E \approx 2.7$ eV). Dies macht deutlich, weshalb im Falle von **27** die Fluoreszenz gelöscht wird und im Falle von **25** nicht. Der ladungstrennte Zustand bei **27** ist gegenüber dem angeregten Zustand energetisch begünstigt, der von **25** äußerst ungünstig. Der CS-Zustand der *ortho*-Methoxy-Verbindung **26** liegt in Toluol und Dichlormethan energetisch über ($E \approx 2.4$ eV) dem des elektronisch angeregten Zustands. Deshalb findet hier keine Ladungstrennung statt und **26** fluoresziert ähnlich wie **25**. Der CS-Zustand der *para*-Methoxy-Verbindung **24** liegt in beiden Solvenses unterhalb ($E \approx 2.2$ eV) vom elektronisch angeregten Zustand und ist somit günstiger als dieser. Die Verbindung unterliegt einer Fluoreszenzlöschung. Eine höhere Stabilisierung der Diade **24** gegenüber **23** und **26** wird durch die Stabilisierung der positiven Ladung des Donors durch die in *para*-Position stehende und elektronenschiebende Methoxygruppe erreicht. Der CS-Zustand des *meta*-Methoxy-Derivats **23** liegt in beiden Lösemitteln energetisch im Bereich des elektronisch angeregten Zustands bei ($E \approx 2.3$ eV). In Dichlormethan jedoch etwas unterhalb und in Toluol etwas überhalb, was eine leichte Fluoreszenzlöschung von **23** in Dichlormethan erklärt. Diese Abhängigkeit von der

Lösemittelpolarität kann auch bei **24** beobachtet werden. Der CS-Zustand kann durch das polarere Lösemittel Dichlormethan besser und schneller stabilisiert werden, was die Triebkraft der Ladungstrennung erhöht und zu einer schnelleren und stärkeren Fluoreszenzlöschung führt. Das Radikalanion, welches im Falle von **27** spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, belegt die Bildung einer ladungstrennten Spezies. Die Detektion war allerdings nur durch eine äußerst kurze Fluoreszenzlebenszeit des S_1 -Zustands und einen extrem schnellen SET-Prozess aufgrund der hohen Triebkraft durch die energetisch bevorzugte Lage möglich. Im Falle von **24** konnten aufgrund einer schnellen Ladungsrekombination kaum messbare Mengen an Radikalanionen angehäuft werden und nur eine Absorption des S_1 -Zustands nachgewiesen werden.

Zur Bestätigung der bisher erlangten Erkenntnisse wurden noch quantenchemische Rechnungen für die energetischen Begebenheiten der S_0 -Grundzustände von **23**, **24**, **26** und **27** durchgeführt. Dabei wurde ersichtlich, dass die HOMOs der Methoxyderivate sehr hoch, im Bereich der HOMOs der Perylenbisimide liegen. Geringe Strukturänderungen, wie hier die Position der Methoxy-Gruppe sind dafür ausschlaggebend, ob die Fluoreszenz abgeschwächt, komplett ausgelöscht oder unbeeinflusst bleibt.

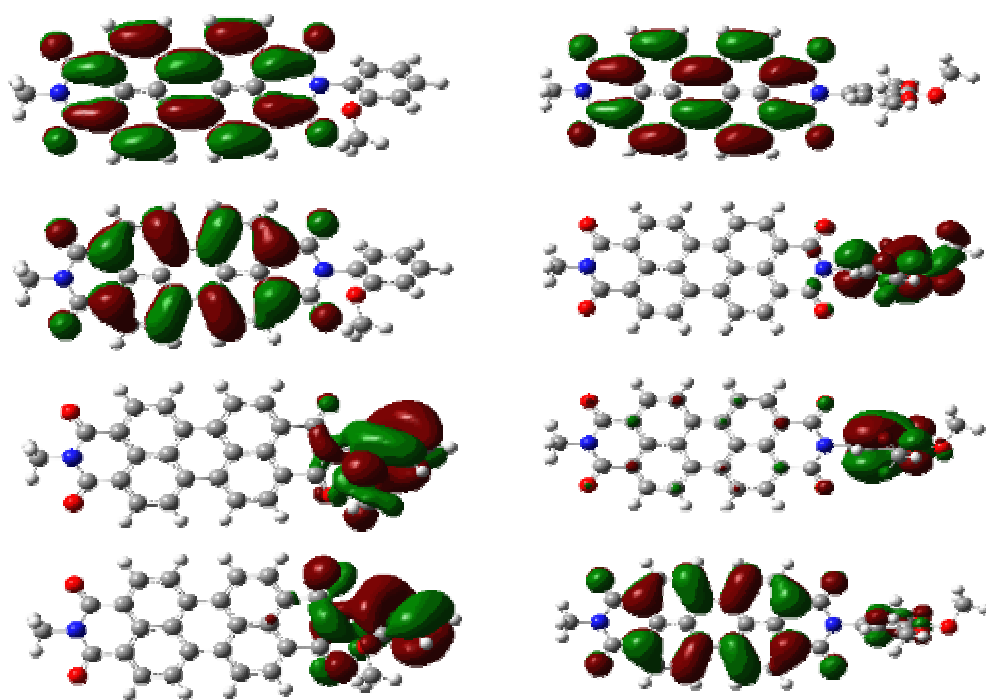


Abbildung 32: Darstellung der Orbitale HOMO – 2, HOMO – 1, HOMO, LUMO (von unten nach oben) der Diaden **26** (links) und **27** (rechts) berechnet mit DFT-B3-LYP-Methode.

Im Falle von **26**, sowie auch **25** liegen die höchsten besetzten Orbitale der Methoxy-Gruppe energetisch unterhalb von denen der Perylenbisimide und wie in **Abbildung 33** schematisch dargestellt, kann kein photoinduzierter SET stattfinden.

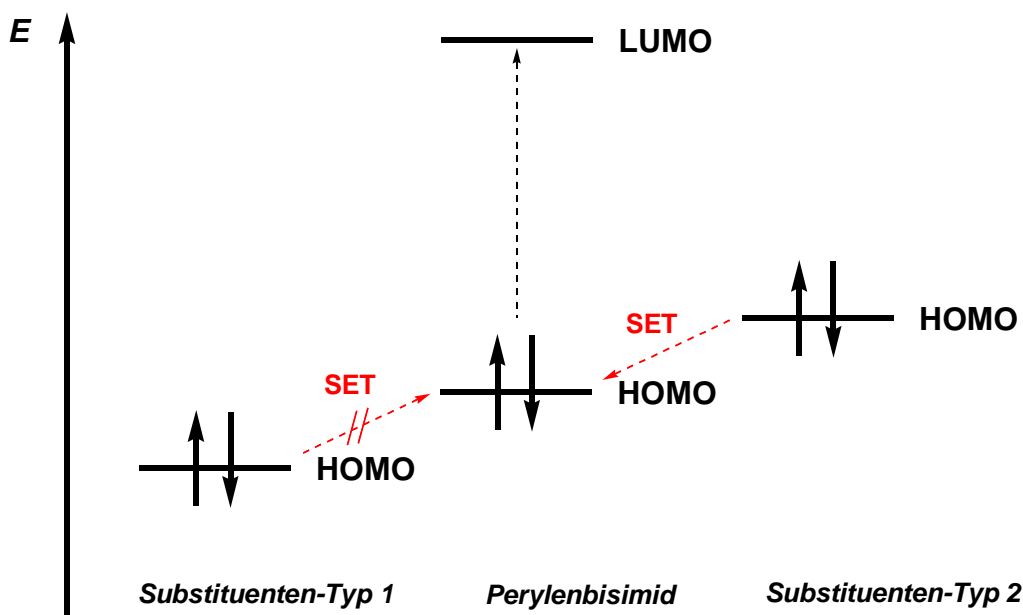


Abbildung 33: Darstellung des Mechanismus des Single-Electron-Transfer-Prozesses mit elektronenarmen (links, Typ 1) und elektronenreichen Substituenten (rechts, Typ 2).

Bei **27** ist es genau umgekehrt. Es liegen sogar zwei besetzte Orbitale des Trimethoxy-Substituenten energetisch über denen des Perylenbisimids und ein SET (nach Substituenten-Typ-2) vom HOMO des Trimethoxy-Aryls in das, nach optischer Anregung gebildete, energetisch niedrigere SOMO des Perylenbisimids kann stattfinden. Ebenso verhält es sich bei Verbindung **24**, bei der das HOMO des Methoxy-Phenyl-Substituenten durch die *para*-Position der Methoxygruppe energetisch etwas höher liegt als das des Perylenbismids und ein Elektron in das SOMO des Chromophors donieren kann, was zu einer Verminderung der Fluoreszenzquantenausbeute auf bis zu 8 % in Dichlormethan und Chloroform führt.

In der Diade **23** befinden sich die beiden HOMOs von Donor und Akzeptor auf einem ähnlichen energetischen Niveau. Hier entscheiden äußere Faktoren, wie die Solvenspolarität, die den ladungsgetrennten Zustand zu stabilisieren vermag, ob und in welchem Maße ein Substituenten-Typ-1 oder -Typ-2 vorliegt. Im Falle des Solvens Toluol wird deutlich **Typ-1**

favorisiert, bei den polareren Lösemitteln Dichlormethan und Chloroform hat der Substituent schon etwas **Typ-2**-Charakter.

2.4 Darstellung multichromophorer Breitband-Fluoreszenzfarbstoffe zur Untersuchung intramolekularer Energieübertragungsmechanismen und Anwendung als Fluoreszenzstandardverbindungen

2.4.1 Perylenfarbstoffe als Fluoreszenzstandardverbindungen

Bereits im Jahr 1998 konnten *H. Langhals, J. Karolin und L. B.-Å. Johansson*¹⁴ die ersten Verbindungen auf der Basis von Perylenbisanhydrid (**1**) publizieren, die als Eichsubstanzen für die Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten eingesetzt werden konnten. Hier konnten mit **S-13 (3)** und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester (**28**) zwei in organischen Lösemitteln gut lösliche Chromophore mit jeweils unterschiedlichen Absorptionsspektren ausgemessen werden.

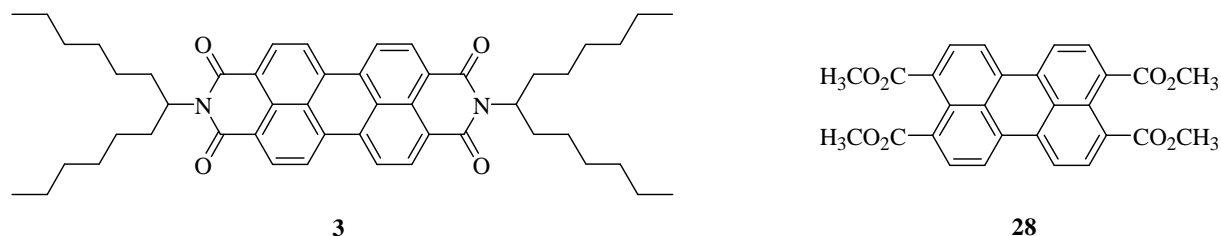


Abbildung 34: Struktur der Standardverbindungen S-13 (**3**) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester (**28**).

Beide zeichnen sich durch eine hohe Photostabilität, leichte Handhabung und einer sehr hohen Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100 % ($\Phi \approx 1.00$) aus. Diese Eigenschaften stellen klare Vorteile gegenüber Fluorescein oder Chininsulfat dar, die als wasserlösliche Verbindungen mit geringeren Fluoreszenzquantenausbeuten ($\Phi_{\text{Chininsulfat}} \approx 0.55$ ⁴⁷) weniger geeignet sind und ihrer Handhabung wegen aufwendiger Reindarstellung und Ausschluss von Sauerstoff als Quencher weit schwieriger ist.^{48,49,50,51}

Des Weiteren haben sowohl die Verbindung **3** als auch **28** den Vorzug, dass sie wegen eines breiten, linienreichen Absorptionsspektrums einen weiteren Bereich für die Wahl der Anregungswellenlänge bieten.

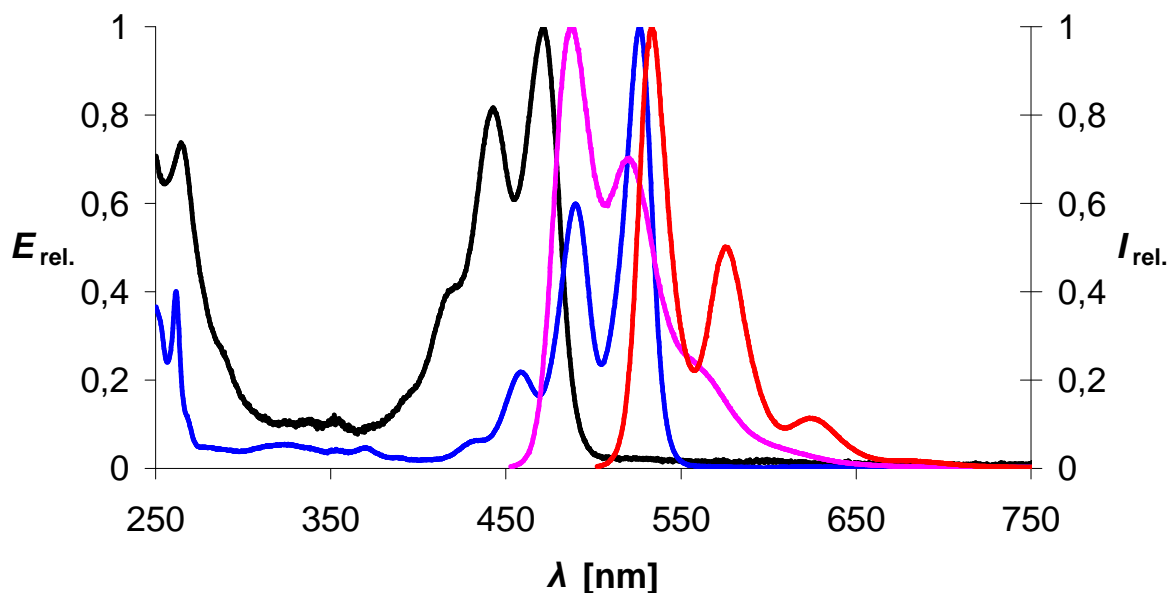


Abbildung 35: Absorptionsspektren der Verbindungen **28** (schwarz) und **3** (blau), sowie Fluoreszenzspektren von **28** ($\lambda_{\text{exc}} = 443 \text{ nm}$) (violett) und **3** ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rot) in Chloroform.

Im Jahre 2001 gelang *H. Langhals und L. B-Å. Johansson*⁵² die Etablierung eines Breitbandfluoreszenzfarbstoffs als Fluoreszenzstandardverbindung, der durch Verknüpfung zweier Chromophore unterschiedlicher Absorptionsbereiche den Spektralbereich von 300 nm bis 530 nm für die Anregung ermöglicht.

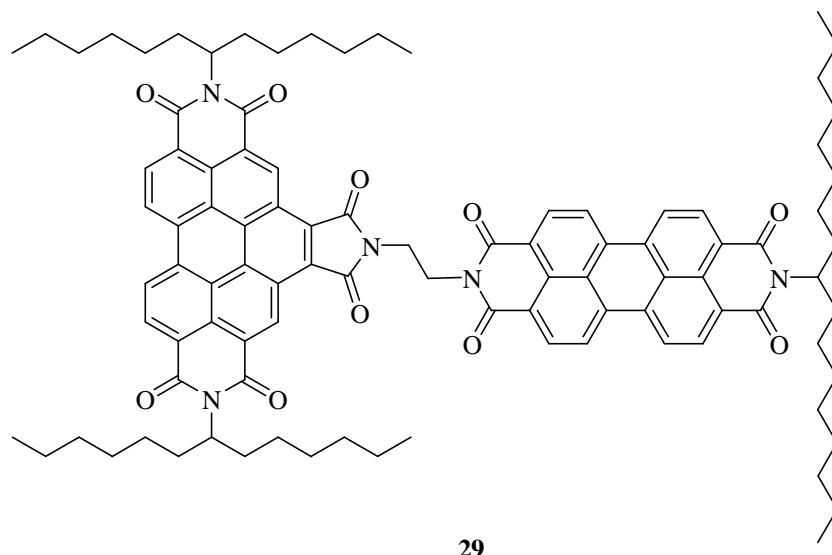


Abbildung 36: Struktur des Breitband-Fluoreszenzfarbstoffs C25 (29).

Diese sogenannte „Diade“ **C25^{xvii}** (**29**) besteht aus einem Benzoperylentrisimid-Rest, der als Energie-Donor fungiert und einem Perylenbisimid-Rest, der den Akzeptor darstellt. Dabei bilden die Absorptionsspektren der beiden elektronisch entkoppelten Chromophore eine nahezu perfekte Superposition der jeweiligen Spektren der einzelnen Farbsysteme.

^{xvii} N^2,N^3 -[Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarboxyl-2,3:8,9:11,12-tris(dicarboximid)]- $N^1,N^{1'}$ -(1,2-ethyl)-[$N^{2'}$ -(1-octylnonyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)] wird als **C25** bezeichnet.

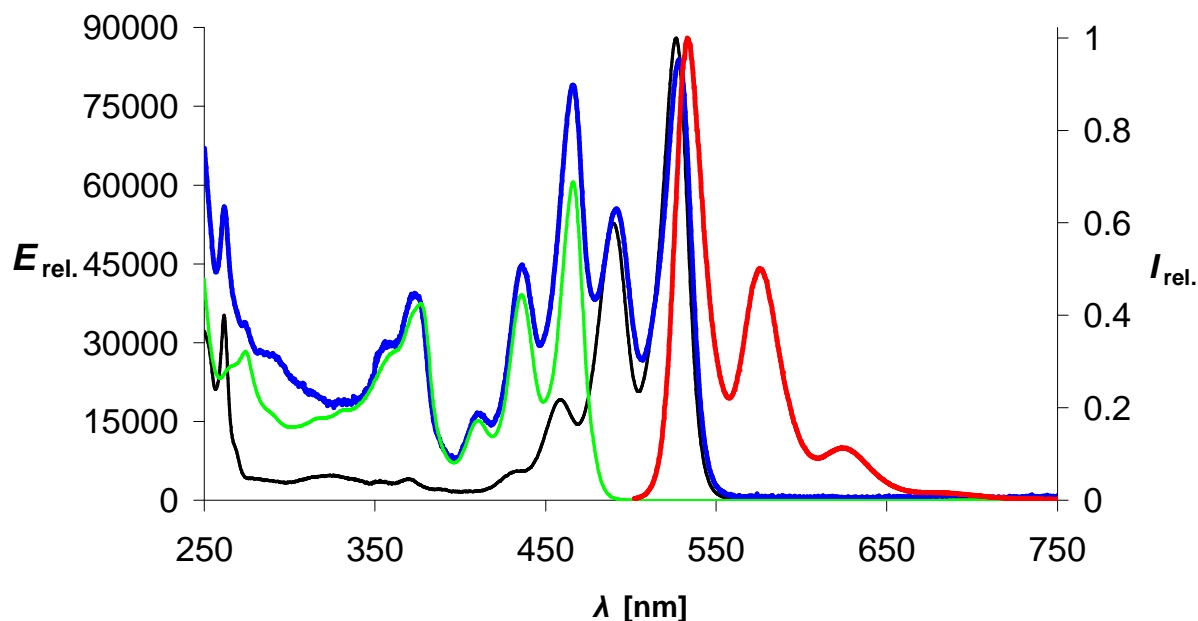


Abbildung 37: Absorptionsspektren der Verbindung 29 (blau) und zum Vergleich von 3 (schwarz) und 34 (grün), sowie Fluoreszenzspektrum von 29 ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rot) in Chloroform.

Sowohl bei Anregung des Donors im hypsochromen Bereich (etwa 250-470 nm) des Gesamtspektrums, als auch bei Anregung des Akzeptors im bathochromeren Bereich wird nur das Fluoreszenzspektrum des Akzeptors erhalten. Der Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET) der Benzoperylen- zur Peryleneinheit läuft dabei quantitativ ab, da bei Donor- (437 u. 467 nm) und Akzeptoranregung (492 nm) eine Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100 % ($\Phi \approx 1.00$) gefunden wurde. Die Geschwindigkeitskonstante des Energie-Übertrags wurde in der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. E. Riedle (LMU München) von Dr. Igor Pugliesi mit Hilfe der *Transienten Absorptionsspektroskopie* bestimmt. Der Resonanz-Energie-Transfer (RET) läuft mit einer Zeitkonstante $\tau_{\text{RET}} = 2.8 \text{ ps}$ sehr schnell ab. Dies erklärt auch die hohe Fluoreszenzquantenausbeute von **C25 (29)** von $\Phi \approx 1.00$ bei der Anregung des Donors mit einer Wellenlänge von 437 nm im Vergleich zu nur $\Phi \approx 0.40$, die beim Donor-Einzelchromophor gemessen wurden. Die strahlungslose Deaktivierung ist hier im Vergleich zu FRET sehr langsam (Fluoreszenzlebensdauer $\tau \approx 4 \text{ ns}$), was zur Folge hat, dass nahezu die gesamte Energie des Donors auf den Akzeptor transferiert wird, bevor strahlungslose Deaktivierung ablaufen kann.

Somit kann **C25 (29)** nicht nur für Benzoperylen- und Perylen-Derivate, sondern auch für

andere in diesem Wellenlängenbereich anregbare, fluoreszierende Substanzen als Fluoreszenz-Standardverbindung eingesetzt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde **C25 (29)** als Fluoreszenz-Standard ausgemessen und für die Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten diverser Verbindungen verwendet.

2.4.2 Synthese von multichromophoren Farbsystemen für die Anwendung als Breitband-Fluoreszenz-Standardverbindung im längerwelligen Spektralbereich des sichtbaren Lichts

Die Anwendung von **C25 (29)** als Fluoreszenz-Standardverbindung zur Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten ist ideal für Verbindungen, deren Absorptionsbereiche im Bereich der Absorption von **C25 (29)** liegen. Für längerwellig absorbierende Farbsysteme wird die Bestimmung ungenau und verfälscht.

In diesem Abschnitt stand die Entwicklung multichromophore Farbsysteme im Vordergrund, die für die Anwendung als Fluoreszenz-Standardverbindungen im sichtbaren Spektralbereich bis zum nahen Infrarot (NIR) geeignet sind. Dabei sollten die in den vorherigen Kapiteln optimierten Synthesemethoden zur Anwendung kommen. Weiterhin wurden die optischen Eigenschaften dieser Farbstoffe untersucht.

2.4.2.1 Synthese einer bathochrom absorbierenden Chromophor-Spezies durch laterale Kernerweiterung von S-13 (3)

Für die Synthese eines Breitband-Fluoreszenzfarbstoffs, dessen Absorptions- u. Fluoreszenzspektrum verglichen mit **C25 (29)** bathochrom verschoben ist, muss ein chromophores System gewählt werden, das längerwellig absorbiert als das Perylenbisimid. Dies ist wie in **Kapitel 2.2** beschrieben, durch die Einführung weiterer Naphthalin-Einheiten für eine axiale Verlängerung des π -Systems von Perylenbisimid möglich. *H. Langhals* und *S. Kinzel*¹⁶ beschrieben die Synthese eines stark fluoreszierenden Farbsystems mit einer bathochromen Verschiebung von etwa 60 nm (bezogen auf **S-13 (3)**) durch eine laterale

Erweiterung des π -Systems von **S-13 (3)**. Dies gelang durch Imidazol-Anellierung am Perylenkern in einer Reaktion von **S-13 (3)** mit Natriumamid und Benzonitril als Reaktionspartner und gleichzeitig dipolarem Solvens.

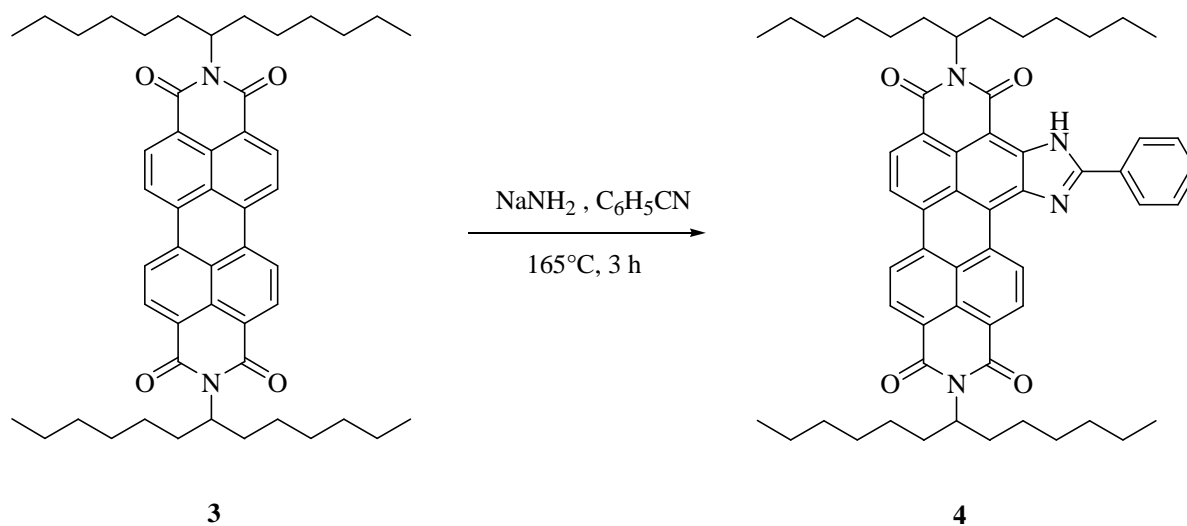


Abbildung 38: Synthese des Imidazol-anellierten Farbstoffs OBISIM (4).

Das nach oben beschriebener Vorschrift synthetisierte **OBISIM (4)** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit Toluol als Eluent mit 53 % analysenrein erhalten werden.

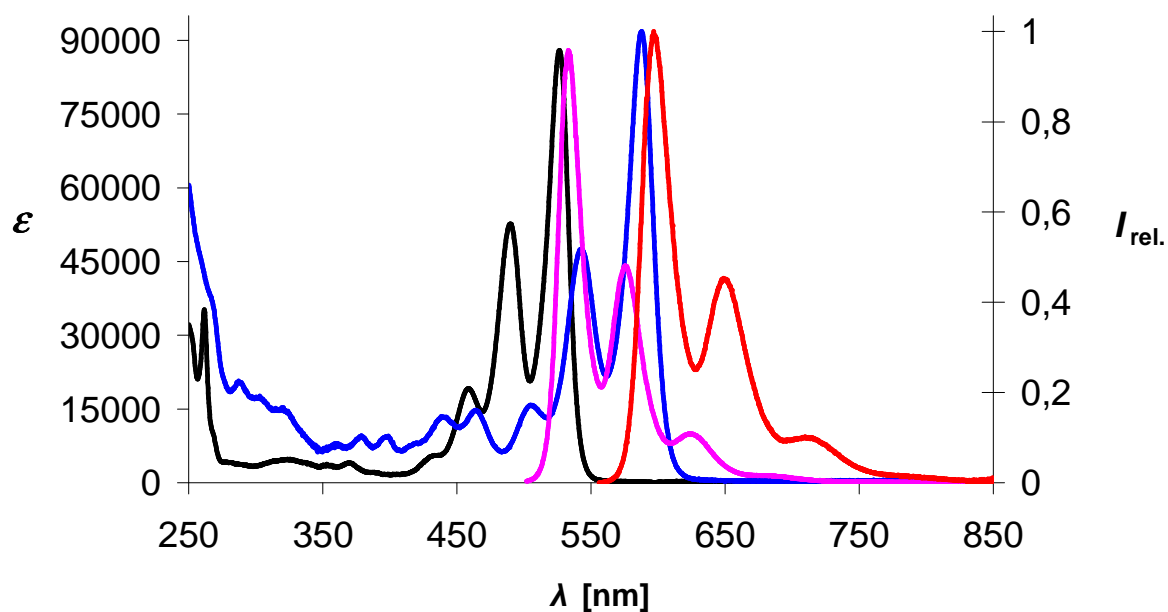


Abbildung 39: Absorptionsspektren der Verbindungen 3 (schwarz) und 4 (blau), sowie Fluoreszenzspektren von 3 ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (violett) und 4 ($\lambda_{\text{exc}} = 544 \text{ nm}$) (rot) in Chloroform.

Für eine weitere Funktionalisierung wurde **OBISIM (4)** analog zur Synthese von **S-13-MIMA (6)** einseitig verseift.⁵³

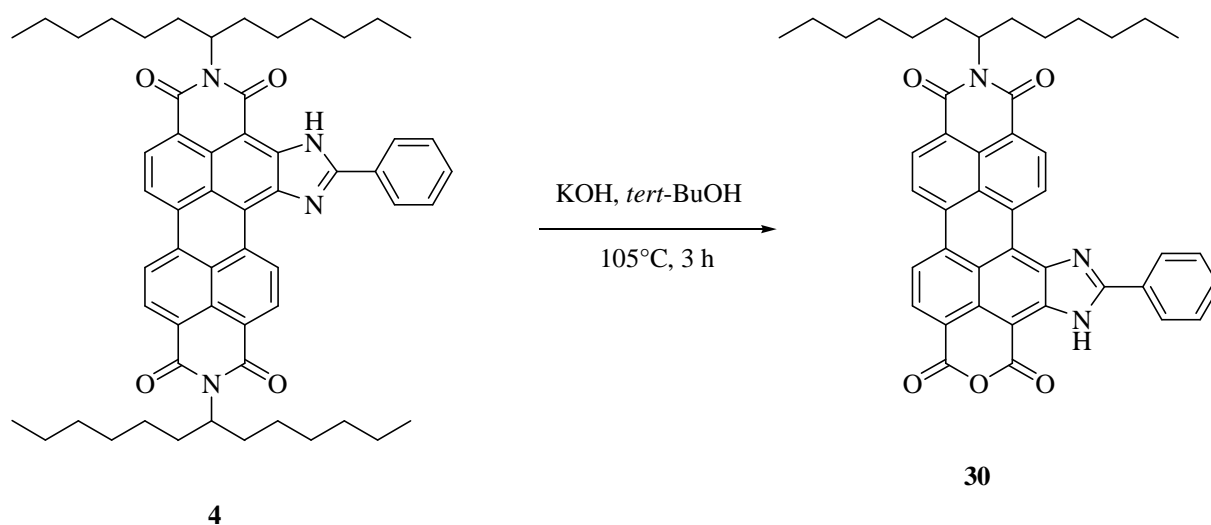


Abbildung 40: Synthese von OBISIM-MIMA (30).

Die Reaktionszeit wurde auf drei Stunden verlängert. Durch den erhöhten Elektronendruck der eingeführten Imidazol-Stickstoffe wird **4** weniger reaktiv im Vergleich zu **S-13 (3)**. Zudem ist **4** im Lösemittel *tert*-Butanol schlechter solvatisiert und bildet große Aggregate verursacht durch „ π -Stacking“. Nach dem Verlust einer *sek*-Alkyl-Gruppe ist die Löslichkeit dann so gering, dass das gewünschte Verseifungsprodukt „**OBISIM-MIMA**“ (**30**) aus der Reaktionslösung ausfällt und keine weitere Umsetzung stattfindet. Von denen, durch die Asymmetrie von **4** bedingten, zwei möglichen Verseifungsprodukten wird das in **Abbildung 40** abgebildete **30** bevorzugt gebildet. Es konnten nach säulenchromatographischer Reinigung mit Toluol/Aceton/Eisessig (12:1:0.1) als Eluent 65 % des gewünschten Produkts analysenrein erhalten werden.

2.4.2.2 Darstellung eines linear orientierten bichromophoren Breitband-Fluoreszenzfarbstoffs im Absorptionsbereich von 400 bis 620 nm

Die Synthese eines Breitband-Fluoreszenzfarbstoffs, der im Wellenlängenbereich von 400-620 nm absorbiert, konnte mit der Kupplung des Perylenfarbstoffs **12** mit **OBISIM-MIMA (30)** gelingen. Das Tetramethylphenyl-Spacerfragment gewährleistet wie bei Verbindung **13** die Linearität des gewünschten bichromophoren Farbsystems. Zudem bleibt die Löslichkeit des Farbstoffs, bedingt durch die Methylgruppen und die damit verbundene geometrische Anordnung, erhalten. Die Kupplung der beiden Chromophore **12** und **30** erfolgt mittels einer Kondensationsreaktion in Chinolin mit Zinkacetat als Katalysator.

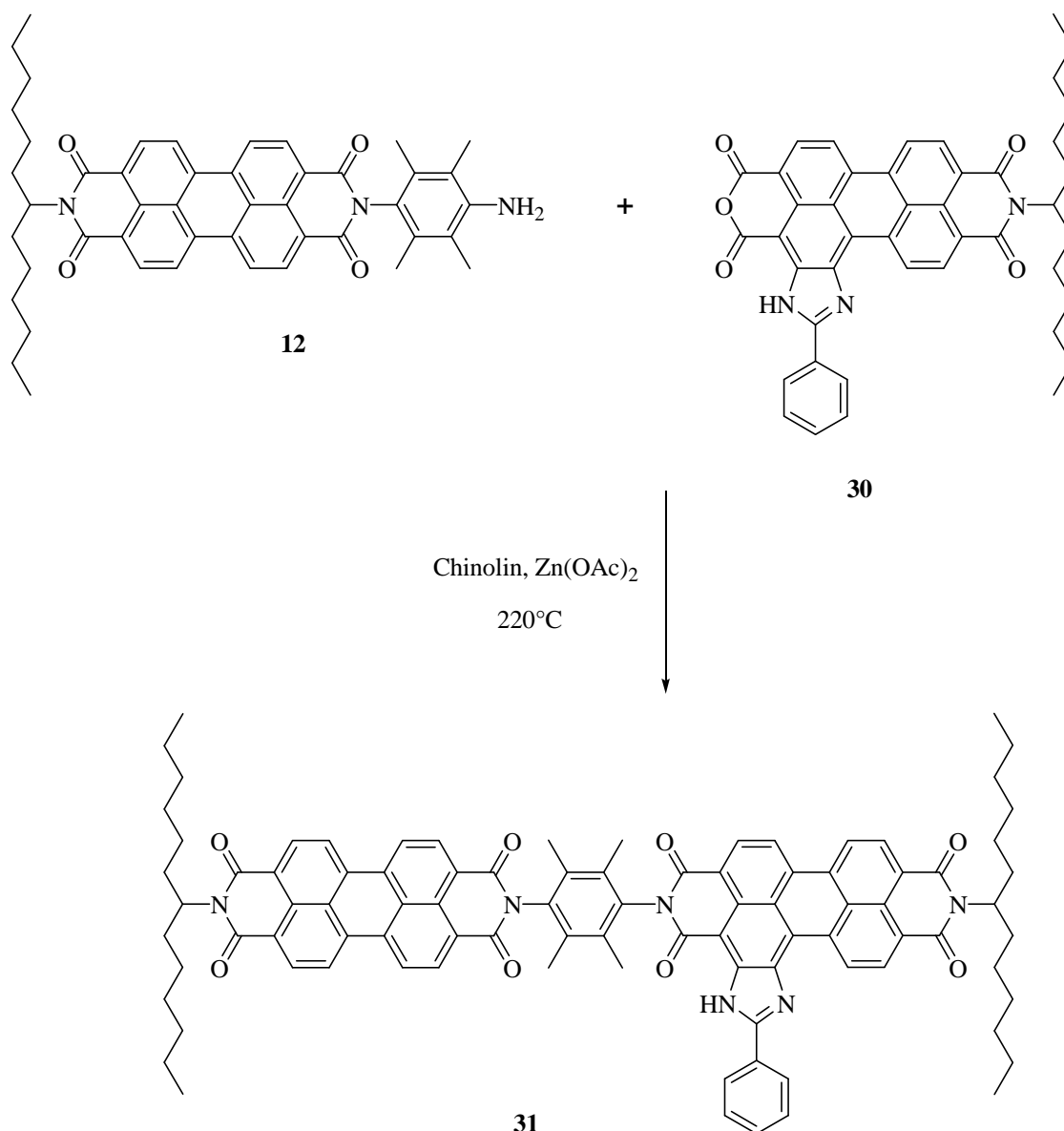


Abbildung 41: Synthese des bichromophoren Farbstoffs 31.

Die Substanz konnte in einer Ausbeute von 16 % erhalten werden. Die geringere Ausbeute im Vergleich zu **13** könnte zum einen an der im Vergleich zu **6** schlechteren Löslichkeit von **30** liegen, das aufgrund seines ausgedehnten π -Systems mehr zur Aggregation neigt.

Die Existenz der Verbindung konnte massenspektrometrisch (**MALDI** und **FAB**) über den hochaufgelösten Molekülpeak und NMR-spektroskopisch belegt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Aromatenbereich neben dem typischen Signal der Perylenbisimide mit einem Multipllett von 8.72-8.61 ppm auch die charakteristischen Signale des Imidazol-anellierten Chromophors. Diese sind zum einen die sehr weit nach Tieffeld verschobenen

Signale des NH-Protons bei 11.62 ppm und das vom Stickstoffatom des Heterocyclus sehr stark entschirmte Kern-Proton bei 10.96 ppm, das zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von 8.0 Hz aufspaltet. Zum anderen sind die phenylischen Protonen zu nennen, die je ein Multiplett bei 8.42-8.40 ppm und 7.72-7.67 ppm erzeugen. Im aliphatischen Bereich sind neben den *sek*-Alkyl-Protonen die jeweils zwei Methygruppen des Spacer-Fragments bei 2.19 und 2.17 ppm als Singulett-Sinale zu erkennen. Das Absorptionsspektrum von **31** zeigt deutlich eine additive Zusammensetzung aus den Absorptionsspektren der jeweiligen Edukt-Chromophore. Im Haupt-Absorptionsbereich von 420 bis 620 dominieren die $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge der beiden Chromophore. Unter 400 nm sind noch Absorptionsbanden von geringer Intensität erkennbar, die von $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergängen des Imidazol-anellierten Chromophors herrühren.

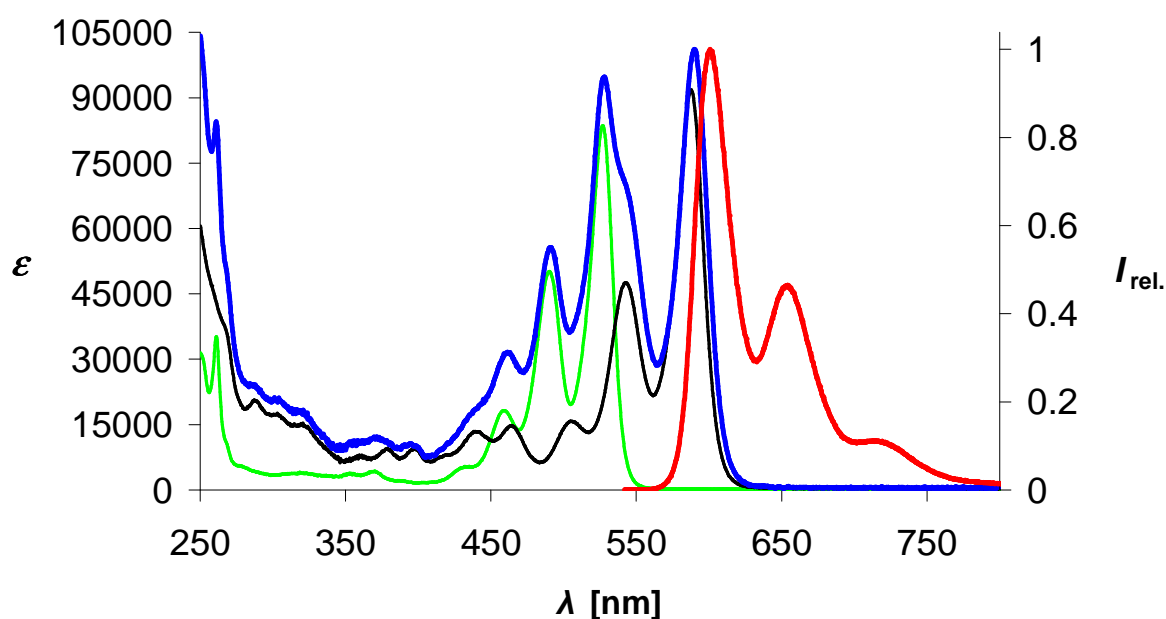


Abbildung 42: Absorptionsspektren der Verbindungen **31** (blau), und zum Vergleich **35** (grün) und **4** (schwarz) sowie Fluoreszenzspektrum von **31** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 528 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Der molare Extinktionskoeffizient liegt mit einem Wert von $\varepsilon = 101100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ am Maximum von 589.8 nm etwas über dem von **OBISIM** (**4**) mit $\varepsilon = 91800 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dies deutet auf einen ausgeprägten konstruktiven Antennen-Effekt, womöglich verursacht durch Excitonen-Wechselwirkungen hin.^{17,54}

Bei einer Anregungswellenlänge von 459 nm und 490 nm kann im Fluoreszenzspektrum trotz massiver Anregung des hypsochromeren Perylen-Chromophors nur Fluoreszenzlicht des bathochromeren Imidazol-anellierten Chromophors detektiert werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **31** bei einer Anregungswellenlänge von 564 nm beträgt 100 %, bei 527 nm 94 % und bei 490 nm 83 %. Dies deutet auf einen effizienten Resonanz-Energietransfer vom Donor (Perylen) zum Akzeptor (Imidazol-anelliertes Perylen) hin.

Die Substanz kann somit als Fluoreszenz-Standardverbindung für die Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten Imidazol-anellierter Perylenbisimide, sowie aller in diesem Wellenlängenbereich absorbierende Substanzen eingesetzt werden.

2.4.2.3 Darstellung eines linear orientierten bichromophoren Breitband-Fluoreszenzfarbstoffs im Absorptionsbereich von 400 bis 700 nm⁵⁹

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Darstellung eines bichromophoren Farbsystems, dessen Absorptionsspektrum ausgedehnter ist als das von **31** und dessen Absorptionsmaximum bathochromer liegt als das von **31**.

Dafür schien die Kupplung eines Perylenbisimid-Chromophors mit einem Terrylenbisimid-Chromophor, welcher verglichen mit **OBISIM** (**4**) ca. 60 nm rotverschoben absorbiert, als ideale Kombination. Als Spacer-Fragment wurde wieder die bewährte Tetramethylphenyl-Einheit gewählt.

Als Synthesestrategie wurde die direkte Kreuzkupplungs-Methode nach *Sakamoto* aus **Kapitel 2.2** gewählt. Dabei sollte in einer Kondensationsreaktion von Farbstoff **12** mit Naphthalsäureanhydrid (**17**) die kopplungsfähige Komponente **32** erzeugt werden, welche im Weiteren mit Perylenmonoimid **20** zum gewünschten Perylen-Terrylen-Bichromophor **33** umgesetzt werden sollte.

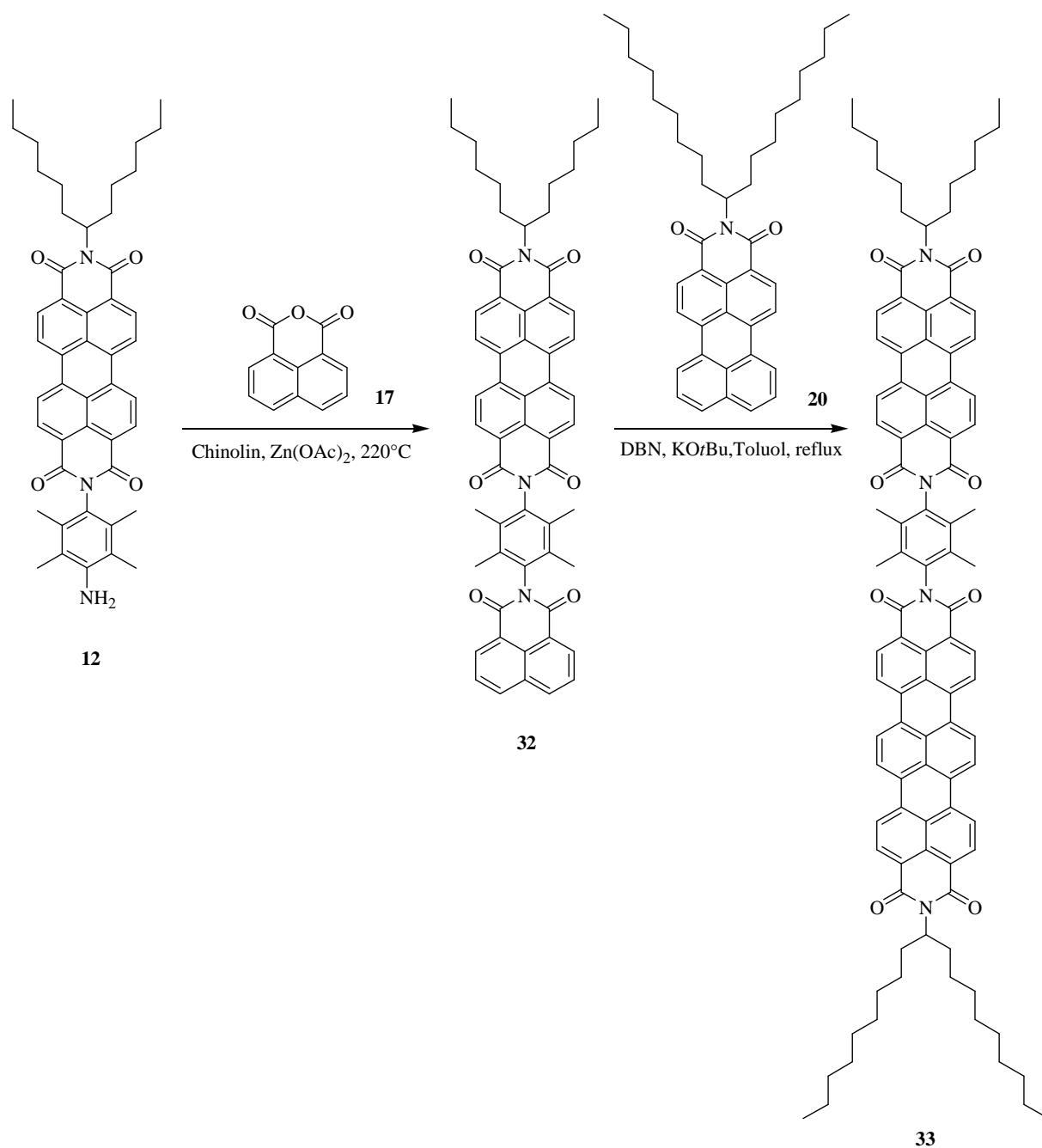


Abbildung 43: Synthesestrategie für Bichromophor 33.

Die Synthese des Perylen-Naphthalimid-Bichromophors **32** gelang mittels einer Kondensationsreaktion von **12** mit Naphthalsäureanhydrid **17** in Chinolin mit Zinkacetat als Katalysator in guter Ausbeute von 56 %. Die Substanz konnte analysenrein erhalten werden. Zudem bestätigten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie die Bildung von **32**. Im EI-Experiment konnte der hochaufgelöste Molekülpeak detektiert werden.

Im Aromatenbereich des ^1H -NMR-Spektrums sind neben einem Multipllett von 8.76-8.68 ppm,

das durch die acht Perylen-Protonen erzeugt wird, auch Signale des Naphthalimid-Rests mit einem Dublett-Signal der Protonen in 4- und 9-Position bei einer chemischen Verschiebung von 8.80 ppm mit einer Kopplungskonstante von 7.9 Hz und zwei Dublett-von-Dublett-Signale bei 8.31 (5- und 8-Position) und 7.84 (6- und 7- Position) erkennbar.

Das Absorptionsspektrum zeigt neben den typischen Banden des Perylenbisimids auch eine Absorptionsbande des Naphthalimids von 290 bis 360 nm. Der molare Extinktionskoeffizient liegt mit einem Wert von $\varepsilon = 90900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ am Maximum von 526.6 nm etwas über dem von **S-13 (3)** mit $\varepsilon = 88000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und deutlich über dem von **35**. Hier kommt wohl ein leichter konstruktiver Antennen-Effekt zum tragen.^{17,54} Im Gegensatz zu **12** fluoresziert **32** stark. Bei einer Anregungswellenlänge von 491 nm konnte eine Fluoreszenzquantenausbeute von 98 % detektiert werden.

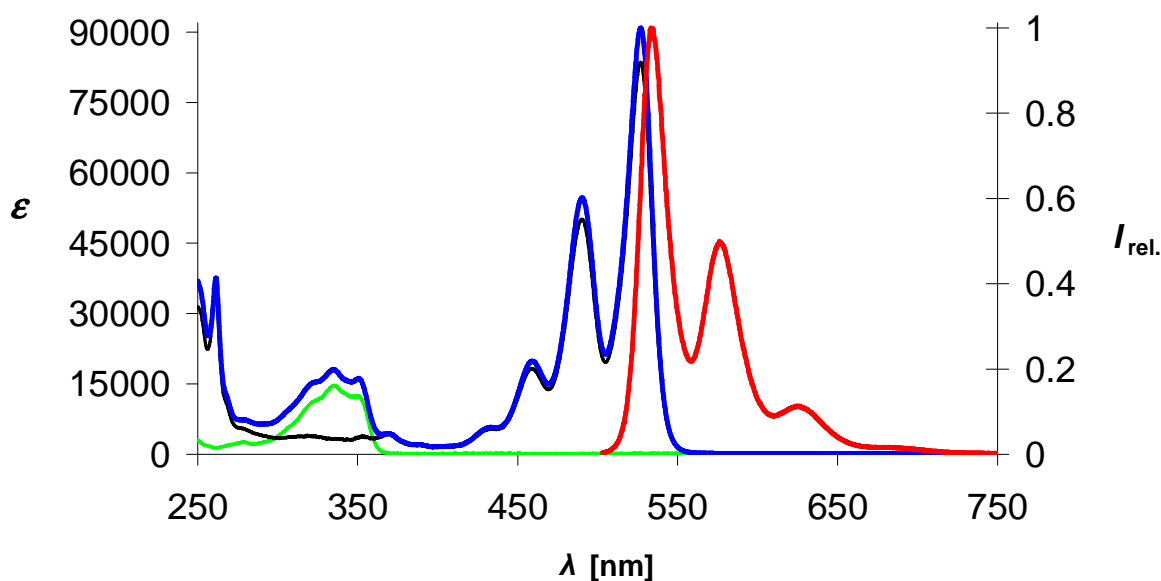


Abbildung 44: Absorptionsspektren der Verbindungen **32** (blau), **34** (grün) und zum Vergleich **35** (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **32** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) in Chloroform.

Bei Anregung der Naphthalimid-Einheit mit einer Anregungswellenlänge von 350 nm konnte ausschließlich Emission des Perylenbisimids gefunden werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute betrug 72 %. Das deutet darauf hin, dass ein Resonanz-Energie-Transfer vom Naphthalimid zum Perylen stattfindet, der in Konkurrenz mit einer

Fluoreszenzdeaktivierung des Donors durch einen SET-Mechanismus steht.

Diese These sollte an Hand der Betrachtung der Einzelchromophore weiter untersucht werden. Dazu wurden Donor und Akzeptor mit jeweils einem Tetramethylphenyl-Rest (**34** und **35**) versehen, deren chemische Struktur am ehesten die elektronischen Gegebenheiten in der Diade wiedergibt.

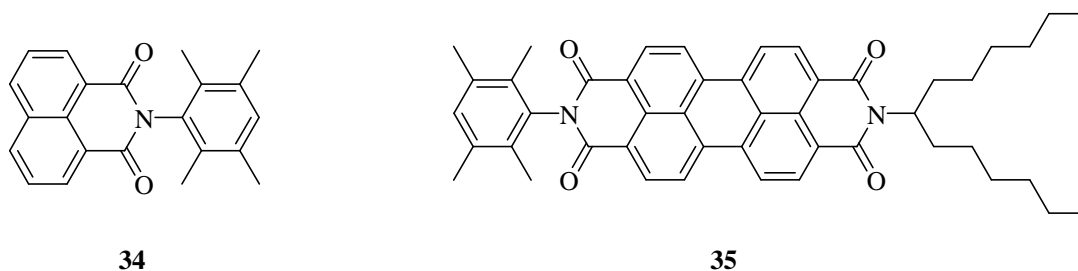


Abbildung 45: Strukturen der Einzelchromophore **34** und **35**.

Dieser Rest wurde durch Kondensationsreaktionen der Chromophor-Anhydride **6** und **17** mit dem aromatischen Amin **37** eingeführt.

Das dabei verwendete Amin **37** konnte über eine literaturbekannte Synthese-Route, ausgehend von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol) durch einfache Nitrierung mit Nitriersäure und anschließender Reduktion mit Zn/NH₄Cl in wässriger Lösung dargestellt werden.^{55, 56}

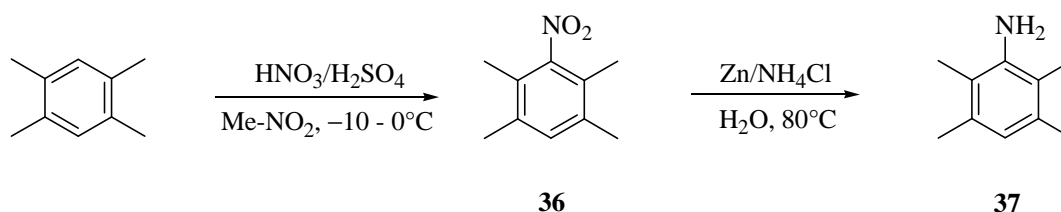


Abbildung 46: Synthese von Tetramethylphenylanilin (**37**).

Das Perylenbisimid **35** wurde durch eine Kondensationreaktion von **S-13-MIMA** (**6**) mit 2,3,5,6-Tetramethylanilin (**37**) in Chinolin und Zinkacetat als Katalysator dargestellt. Es konnten nach säulenchromatographischer Reinigung 40 % des gewünschten Produkts

elementaranalysenrein erhalten werden.

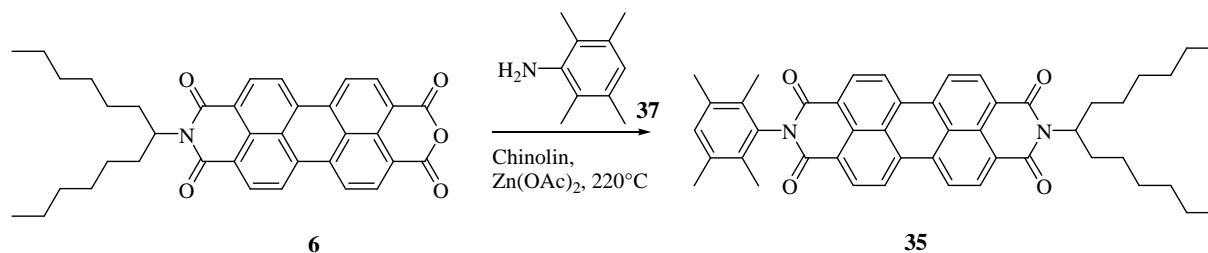


Abbildung 47: Synthese des Perylenbisimid-Einzelchromophors 35.

Das Absorptionsspektrum von **35** zeigt die typischen Absorptionsbanden der Perylenbisimide. Der molare Extinktionskoeffizient ist mit $\varepsilon = 83600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ am Maximum von 526.8 nm allerdings deutlich geringer als der von **S-13 (3)** ($\varepsilon = 88000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), was möglicherweise auf eine destruktive excitonische Wechselwirkung zurückzuführen ist. Das Fluoreszenzspektrum zeigt die typischen Banden der Perylenbisimide und die Fluoreszenzquantenausbeute betrug nahezu 100 %. Ein SET-Mechanismus vom Tetramethylphenyl-Rest auf den Perylenbisimid-Chromophor wurde somit ausgeschlossen.

Das *N*-(2,3,5,6-Tetramethylphenyl)-1,8-naphthalimid (**34**) wurde in einer Kondensationsreaktion von Naphthalsäureanhydrid mit Tetramethylphenylanilin (**37**) in Chinolin mit Zinkacetat als Katalysator dargestellt.

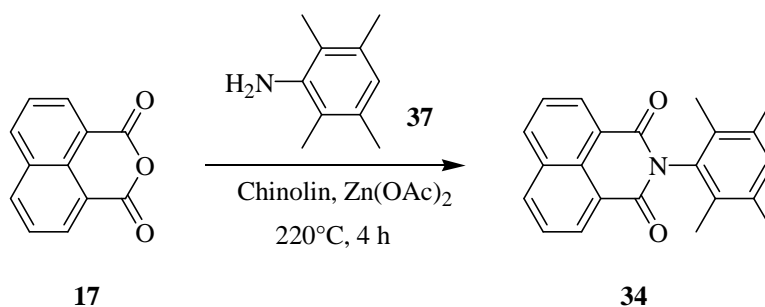


Abbildung 48: Synthese des Naphthalimid-Einzelchromophors 37.

Das Naphthalimid-Derivat **34** konnte in guter Ausbeute von 70 % analysenrein erhalten

werden. Die optische Untersuchung der Verbindung zeigte ein sehr ähnliches Absorptionsmuster, wie es die Teilstruktur in der Diade **32** aufwies. Die Fluoreszenz von **34** ist fast vollständig gelöscht. Dies lässt auf einen SET-Mechanismus des Aryl-Substituenten auf das Naphthalimid schließen. Dieses Phänomen wurde schon in vorhergehenden Arbeiten beschrieben.^{57, 58}

Durch das Imid in *para*-Stellung wird der Tetramethylphenyl-Spacer in der Diade im Vergleich zum Tetramethylphenyl-Rest im Einzelchromophor etwas elektronenärmer. Das bedeutet, dass sein HOMO energetisch abgesenkt wird. Dadurch ist der SET-Prozess weniger begünstigt (siehe **Kapitel 2.3**). Zudem stellt der wohl sehr schnelle Resonanz-Energie-Transfer (RET) mit 70 % eine starke Konkurrenz zum Single-Electron-Transfer-Prozess mit etwa 30 % dar.

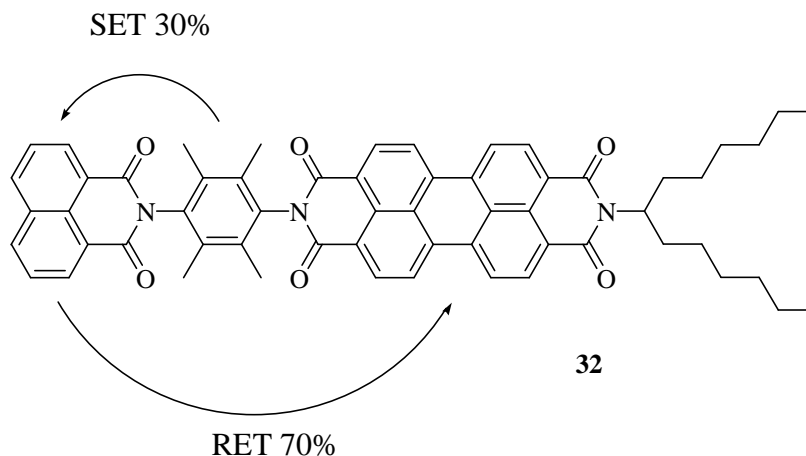


Abbildung 49: Energieübertragungsmechanismen in der Diade **32**.

Die weitere Reaktion mit **20** zu **33** wurde mit KO^tBu und DBN in Toluol durchgeführt. Das gewünschte Produkt konnte nach drei Stunden Reaktionszeit nicht nachgewiesen werden. Von den beiden Edukten wurde nur noch **20** nachgewiesen. Auf dem Dünnschichtchromatogramm konnten eine Reihe weiterer Spots detektiert werden, bei denen es sich jedoch nicht um das Edukt **32** handelte. Dies spricht für eine Zersetzung vom Farbsystem **32** in diesem Reaktionsmilieu.

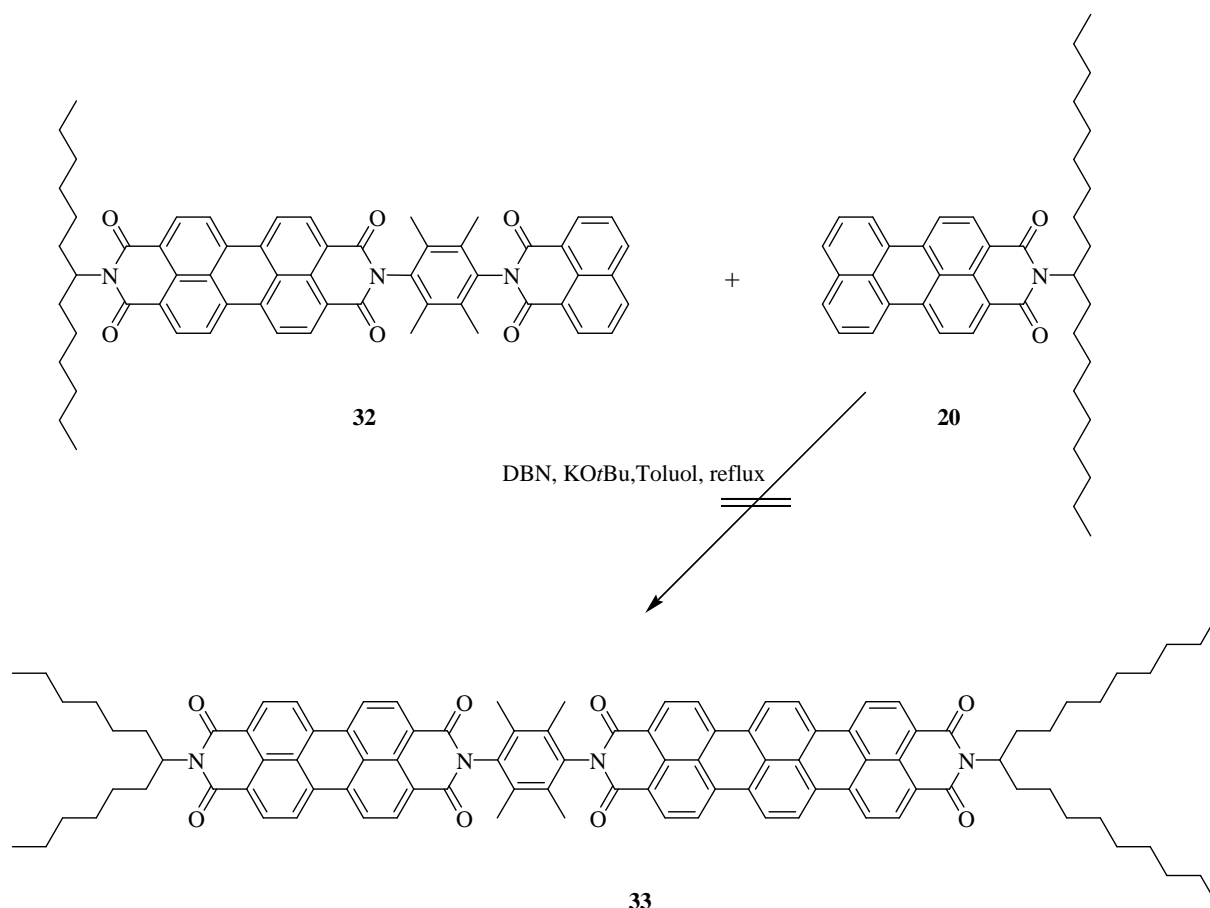


Abbildung 50: Syntheseversuch für die Darstellung von **33**.

Für die Synthese des Zielmoleküls **33** musste daher eine andere Strategie angewandt werden. Im ersten Schritt sollte mit **S-19-Terrylenebisimid (7)** erst die bathochromer absorbierende Komponente des Bichromophors dargestellt werden. Im zweiten Schritt sollte **7** einseitig verseift und damit eine reaktive Stelle für eine weitere Funktionalisierung erzeugt werden, welche den dritten Schritt, die Umsetzung mit **12** in einer Kondensationsreaktion, ermöglichen könnte.

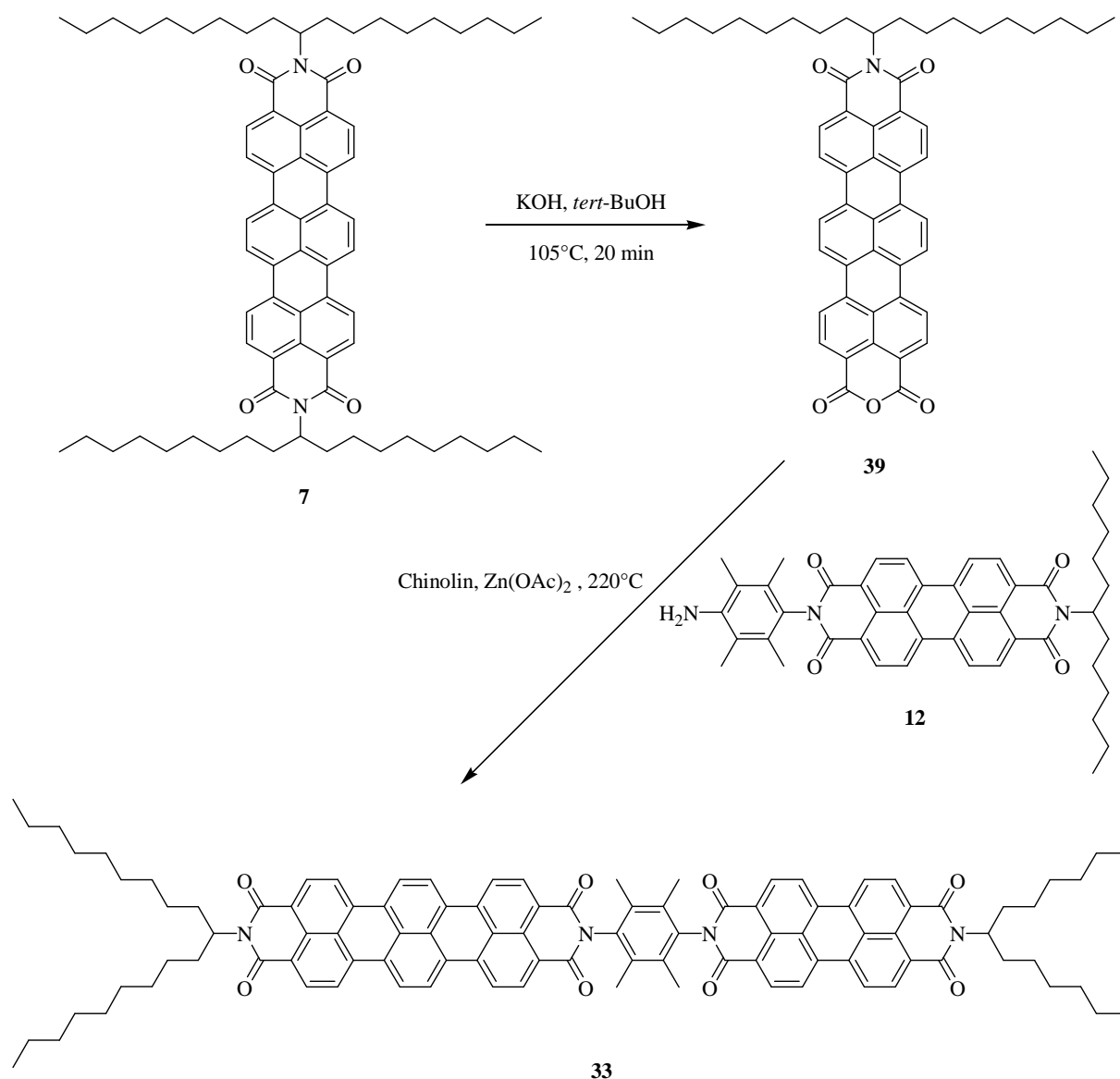


Abbildung 51: Synthese von Bichromophor 33.

Die Darstellung von **7** wurde bereits in **Kapitel 2.2** beschrieben. Die einseitige Verseifungsreaktion zum *N*-(1-Nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäure-3,4-imid-11,12-anhydrid (**39**) (im Weiteren auch als **S-19-Terrylen-MIMA** bezeichnet) wurde mit KOH in *tert*-Butanol durchgeführt.²³ Es konnten nach Reinigung 64 % von **39** erhalten werden. Das Produkt ist aufgrund seines ausgedehnten π -Systems und daraus resultierender starker Tendenz zur Aggregation selbst in den für diese Substanzklasse geeigneten Lösemitteln Chloroform oder Toluol äußerst schwerlöslich. Dies erschwerte die säulenchromatographische Aufreinigung und die Charakterisierung der Substanz mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Sie konnte nur durch ¹H-Hochtemperatur-NMR im hochsiedenden Lösemittel *d*₂-Tetrachlorethan

nachgewiesen werden. Eine korrekte hochaufgelöste massenspektrometrische Untersuchung bestätigte zudem die Bildung des Zielmoleküls. Trotz der längeren Reaktionszeit im Vergleich zu **6** konnte kein zweifach verseiftes Produkt (Terrylenbisanhydrid) nachgewiesen werden. Das **S-19-Terrylen-MIMA (39)** fällt nach seiner Bildung im schwach solvatisierenden Lösemittel *tert*-Butanol sofort aus, sodass keine weitere Reaktion stattfindet.

Im Absorptionsspektrum von **39** sind Banden bei 599.0 und 651.6 nm zu sehen, die sehr genau mit den beiden intensiveren Banden von **7** übereinstimmen. Das Fluoreszenzspektrum zeigt Emissionsbanden bei 672.4 und 733.9 nm. Die hypsochromere und intensivere Bande ist dabei zu der von **7** etwa 6 nm bathochrom verschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **39** beträgt 45 %.

Der anschließende Syntheseschritt zum gewünschten Bichromophor **32** fand in einer Kondensationsreaktion von **S-19-Terrylen-MIMA (39)** mit **12** in Chinolin und Zinkacetat als Katalysator statt. Das Zielmolekül konnte nach sehr aufwendiger säulenchromatographischer Reinigung, was die Ausbeute dezimierte, mit 7 % spektroskopisch rein erhalten werden. Dafür sprechen die NMR-spektroskopischen, massenspektrometrischen und optischen Untersuchungen. Der Molekülpeak von **32** konnte mit der **MALDI**-Methode nachgewiesen werden. Mit der **FAB**-Methode gelang eine Hochauflösung des Molekülpeaks.

Die Diade ist durch die beiden *sek*-Alkyl-Reste und das Tetramethylphenyl-Spacerfragment, welche die Aggregation der ausgedehnten π -Systeme hindert, sehr gut löslich.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind die stark überlagernden Signal-Sätze der Perylenbisimid- und der Terrylenbisimid-Einheit sichtbar. Hinzu kommen die beiden Singulett-Signale der Methylgruppen des Spacerfragments bei einer chemischen Verschiebung von 2.17 und 2.16 ppm.

Das Absorptionsspektrum von **33** zeigt eine additive Zusammensetzung aus den beiden Edukt-Teilchromophoren. Das Maximum des molaren Extinktionskoeffizients liegt mit $\varepsilon = 124400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei einer Wellenlänge von 654 nm im Bereich der Terrylenbisimide, die sowohl einen aromatischen Rest als auch einen *sek*-Alkylrest besitzen (wie Verbindung **64**²³ oder **76**) aber deutlich niedriger als die der Terrylenbisimide **7** ($\varepsilon = 136700$) und **16** ($\varepsilon = 129400$) mit zwei *sek*-Alkyl-Resten. Zudem ist das Absorptionsmaximum bei 654 nm im Vergleich zu **7** ($\lambda_{\text{max}} = 652 \text{ nm}$) um etwa 2 nm bathochrom verschoben.

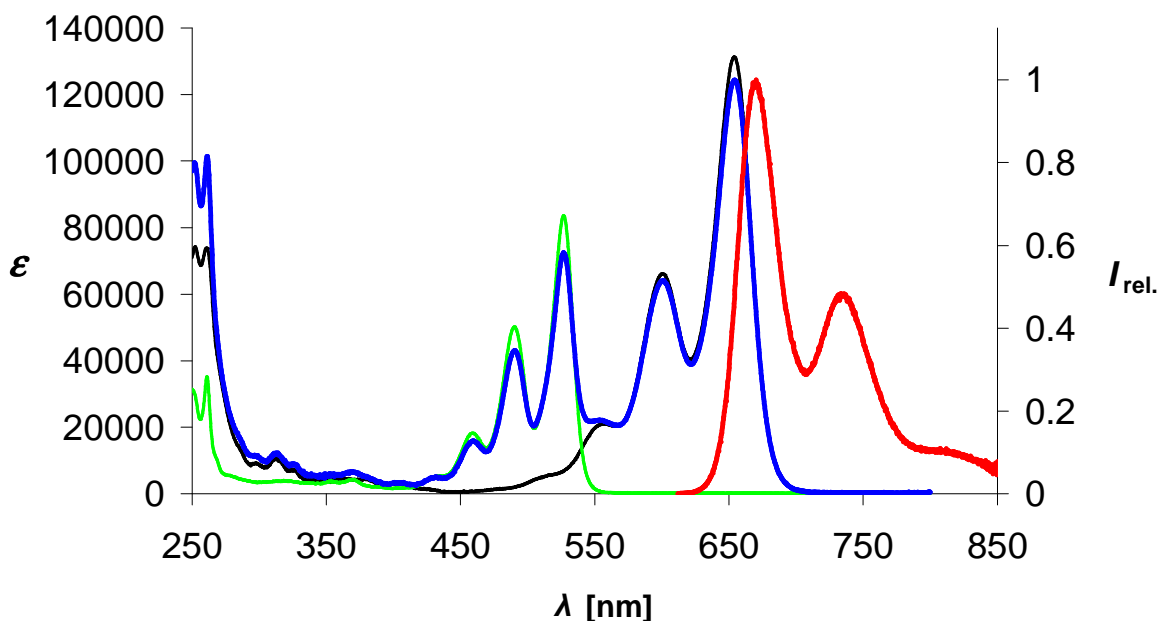


Abbildung 52: Absorptionsspektrum von **33** (blau) und zum Vergleich von **35** (grün) und **40** (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **33** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 600 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Das Fluoreszenzspektrum von **33** zeigt sowohl bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm (nur Anregung des Donors Perylenbisimid) als auch bei einer Anregungswellenlänge von 600 nm ausschließlich die Emission des Terrylenbisimids. Demnach findet ein vollständiger Resonanz-Energie-Transfer vom Donor zum Akzeptor statt. Die Fluoreszenzquantenausbeute konnte in der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. L. B-Å. Johansson (Umeå-Universität, Schweden) mit einer geeichten Apparatur auf 84 % bei $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$ und 89 % bei $\lambda_{\text{exc}} = 600 \text{ nm}$ bestimmt werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute von Terrylenbisimid **7** wurde mit der gleichen Methode auf 94 % bemessen.⁵⁹ Die Fluoreszenz der Perylenkomponente der Diade steht wie bei **13**, **32** und **35** gezeigt werden konnte nicht in Konkurrenz mit einem SET-Prozess, der zu einer geringeren Fluoreszenzquantenausbeute führt.

Eine konzentrationsbedingte Fluoreszenzlöschung aufgrund von Aggregationen der Moleküle in Lösung konnte durch Messungen bei verschiedenen hohen Konzentrationen ausgeschlossen werden.

Die leichte Fluoreszenzdeaktivierung bei **33** könnte mit einem konkurrierenden SET (10 %) auf das Terrylenbisimid erklärt werden. Zur Überprüfung dieser These wurde der unsymmetrische

Terrylenbisimid-Einzelchromophor **40** synthetisiert. Dieser war durch eine Kondensationsreaktion von **S-19-Terrylen-MIMA** (**39**) mit dem Amin **34** in Chinolin/Zinkacetat leicht zugänglich.

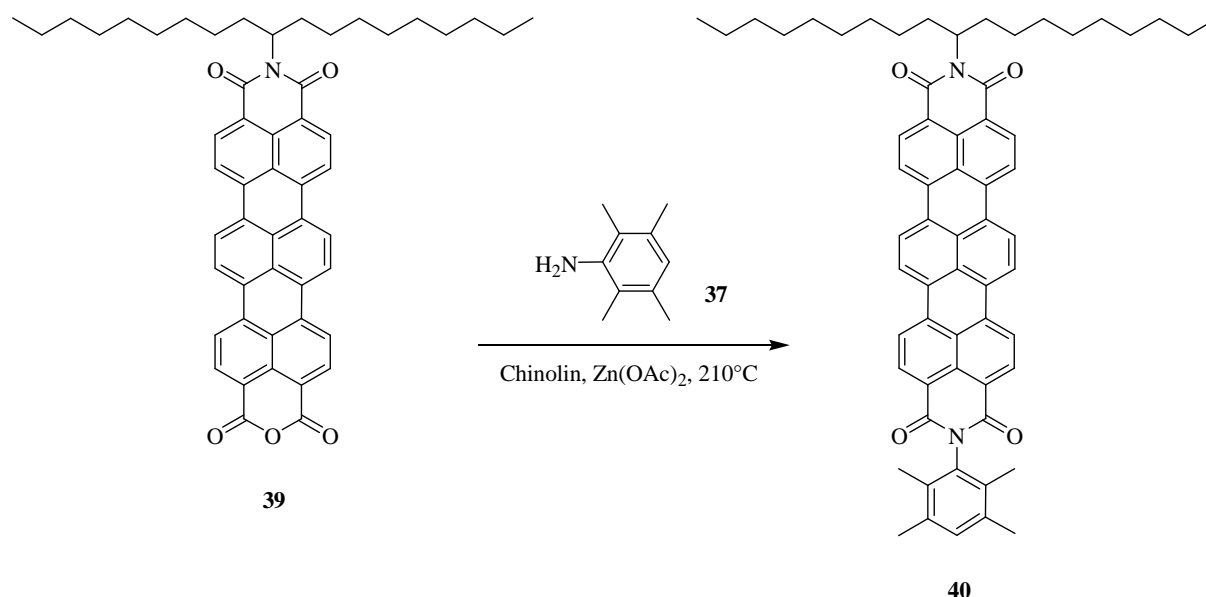


Abbildung 53: Synthese des Einzelchromophors **40**.

Verbindung **40** konnte in einer Ausbeute von 31 % spektroskopisch rein dargestellt werden. Die Bildung des gewünschten Produkts konnte durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum und die NMR-Spektroskopie eindeutig belegt werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist im Aromaten-Bereich neben den typischen Signalen der Terrylen-Kernprotonen auch das Singulett-Signal des phenylischen Rests bei einer chemischen Verschiebung von 7.11 ppm zu finden. Im Aliphaten-Bereich weisen die beiden Singulett-Signale der jeweils zwei chemisch äquivalenten Methyl-Gruppen bei 2.32 und 2.05 ppm auf die Produktbildung hin.

Das Absorptionsspektrum von **40** zeigt das typische Bandenspektrum der Terrylenbisimide. Das Absorptionsmaximum liegt bei 653.8 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 131300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dieser Wert liegt deutlich über dem der Diade **33**.

Das Fluoreszenzspektrum von **40** zeigt die Emissionsbanden der Terrylenbisimide. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei einer Anregungswellenlänge von 600 nm beträgt 94 % wie bei Verbindung **7**.

Somit kann eine Fluoreszenzlöschung durch einen SET-Mechanismus des Tetramethylphenyl-Fragments auf die Terryleneinheit sowohl für **40** als auch für das bichromophore Farbsystem **33** ausgeschlossen werden.

Die leicht verminderte Fluoreszenzquantenausbeute von **33** hat daher eine andere Ursache, die im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden konnte, aber möglicherweise durch ein- und zweidimensionale transiente Absorptionsspektroskopie aufgeklärt werden kann.

Die deutlich geringeren Extinktionskoeffizienten von **33** bei 490 und 600 nm verglichen mit den beiden Einzelchromophoren **35** und **40** deutet zudem auf einen destruktiven Excitoneneffekt hin, der ebenfalls mit zeitaufgelösten zweidimensionalen Spektroskopie-Experimenten erfasst und visualisiert werden könnte.

Durch den sehr breiten Absorptionsbereich von etwa 260 nm, der die Wellenlängen von etwa 400 bis 660 nm umfasst, die hohe Fluoreszenzquantenausbeute und die hohe Stabilität hat **33** ideale Voraussetzungen für die Anwendung als Hochleistungs-Fluoreszenz-Standardverbindung. Sie stellt darüber hinaus eine ideale Modell-Substanz für tiefergehende Untersuchungen der Energieübertragungsmechanismen und excitonischen Wechselwirkungen dar.

2.4.2.4 Darstellung eines linear orientierten bichromophoren Breitband-Fluoreszenzfarbstoffs im Absorptionsbereich von 480 bis 700 nm

Eine weitere interessante bichromophore Verbindung für die Anwendung als Fluoreszenz-Standardverbindung für den langwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums sowie zur Untersuchung von Energieübertragungsmechanismen und Exciton-Wechselwirkungen ist die lineare Kopplung der **OBISIM**- und Terrylenbisimid-Chromophore.

Als Synthese-Strategie wurde im ersten Schritt die Funktionalisierung der schlecht solvatisierbaren Komponente **S-19-Terrylen-MIMA (39)** mit einem Überschuss des bewährten 2,3,5,6-Tetramethylphenylendiamin (**11**) als Spacer-Molekül gewählt. Dadurch wird das reaktive Terrylenbisimid **41** mit einer freien Aminogruppe als Kupplungsstelle erzeugt, wie es schon bei der Synthese von Verbindung **12** gezeigt wurde. Die weitere Umsetzung zum Bichromophor **42** erfolgt in einer Kondensationsreaktion von Verbindung **41** mit **30**.

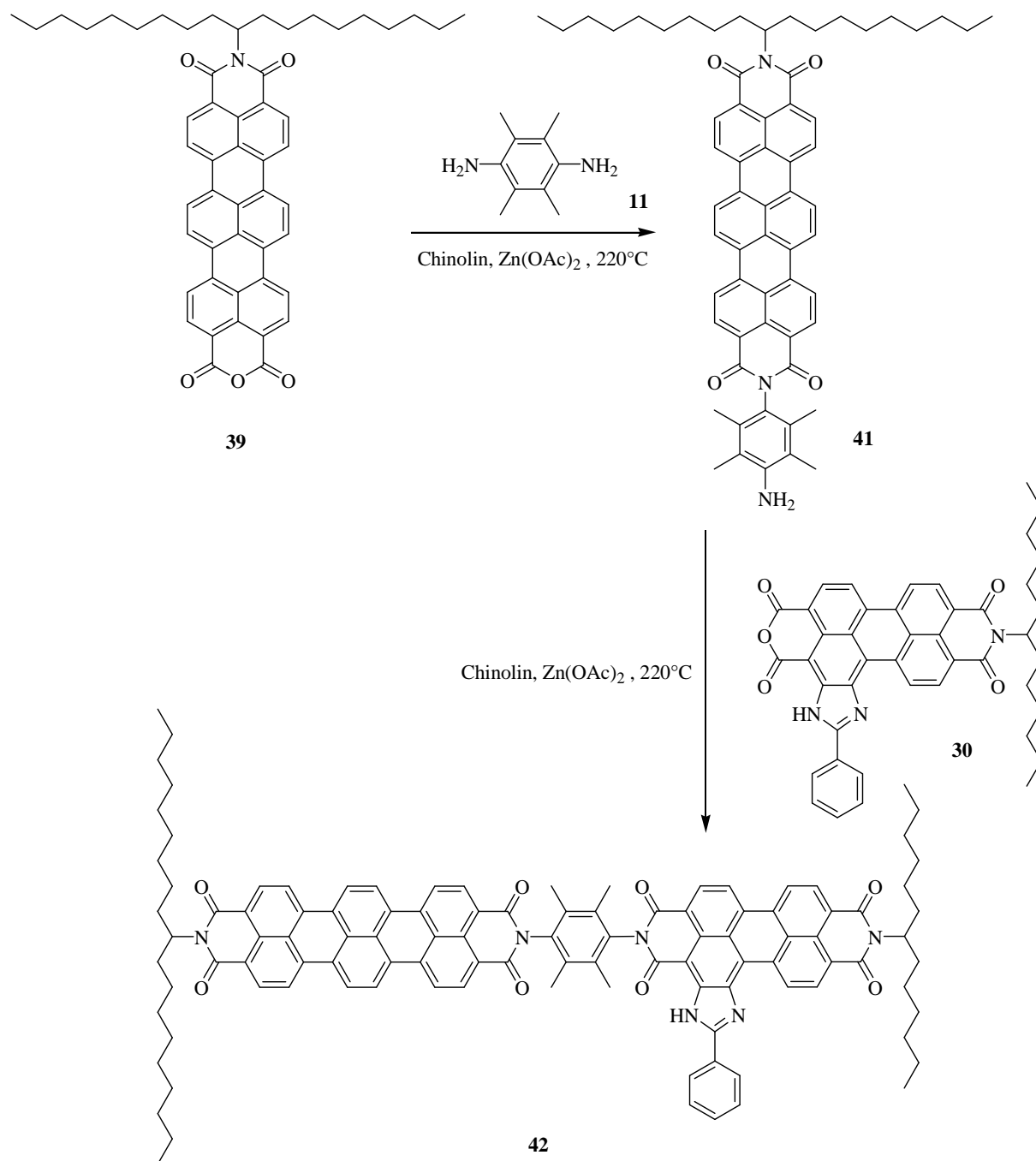


Abbildung 54: Synthese des Bichromophors **42**.

Die Verbindung **41** wurde in einer Kondensationsreaktion von **S-19-Terrylene-MIMA (39)** mit einem Überschuss von 2,3,5,6-Tetramethylphenyldiamin (**11**) dargestellt. Der Chromophor wird durch die Einführung des sterisch anspruchsvollen aromatischen Rests verglichen mit **39** wieder sehr gut löslich. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnten 76 % des gewünschten Produkts isoliert werden. Die Verbindung konnte massenspektrometrisch und

NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die beiden Singulett-Signale, verursacht durch je zwei *ortho* und *meta* zur Aminogruppe ständigen Methylgruppen bei 2.17 und 2.10 ppm, ein Nachweis für die Bildung von **41**. Darüberhinaus erzeugen die zwei Protonen der freien Aminogruppe bei 3.73 ppm ein breites Singulett. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal des arylischen C-Atoms, das an die Aminogruppe gebunden und von dieser etwas entschirmt ist, bei 118.9 ppm charakteristisch für die Bildung des Produkts. Das Absorptionsspektrum von **41** zeigt die typische Bandenstruktur von Terrylenbisimiden. Die maximale Absorption liegt hier bei einem Wert von 654 nm um zwei Nanometer bathochromer als die von **7**. Der molare Extinktionskoeffizient liegt mit $\varepsilon = 130400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei einer Wellenlänge von 654 nm etwa im Bereich des Terrylenbisimids **40**. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt bei nur 4 %. Dies ist mit einem SET-Mechanismus von der freien Aminogruppe auf den Terrylen-Chromophor erklärbar. Allerdings ist die Effizienz des SET im Vergleich zum vollständig Fluoreszenz-deaktivierten Perylenbisimid **12** geringer, da das HOMO des Terrylenbisimids verglichen mit dem HOMO des Perylenbisimids energetisch höher liegt und die Energie-Differenz zwischen HOMO und LUMO des Terrylenbisimids deutlich kleiner ist als die des Perylenbisimids.⁶⁰

Für die Synthese des gewünschten Bichromophors **42** wurde **41** mit **OBISIM-MIMA (30)** in einer Kondensationreaktion in Chinolin/Zinkacetat umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnten 7 Prozent des Produkts isoliert werden. Die Bildung des Produkts konnte mit Hilfe der Massenspektrometrie (**FAB** und **MALDI**) über den Molekülpeak sowie der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie belegt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind sowohl die typischen Signale des Terrylenbisimids, als auch die des Imidazol-anellierten Chromophors erkennbar. Charakteristisch sind die sehr weit tieffeld verschobenen Signale des NH-Protons bei 11.62 ppm als Singulett und des dem Imidazol-Fragment benachbarten Kernprotons bei 10.96 ppm als Dublett-Signal. Die optische Spektroskopie bestätigt zudem die Bildung des bichromophoren Farbsystems. Das Absorptionsspektrum zeigt die Summe der beiden Einzelchromophore. Im Haupt-Absorptionsbereich von 500 bis 660 dominieren die $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge der beiden Chromophoren. Unter 480 nm sind noch Absorptionsbanden von geringer Intensität erkennbar, die auf $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergänge des Imidazol-anellierten Chromophors zurückzuführen sind. Der maximale molare Extinktionskoeffizient von **42** liegt mit $\varepsilon = 114800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei einer Wellenlänge von 654 nm deutlich unter dem Wert der Terrylenbisimide. Hier sind womöglich destruktive excitonische Wechselwirkungen als Ursache zu suchen.^{17,54}

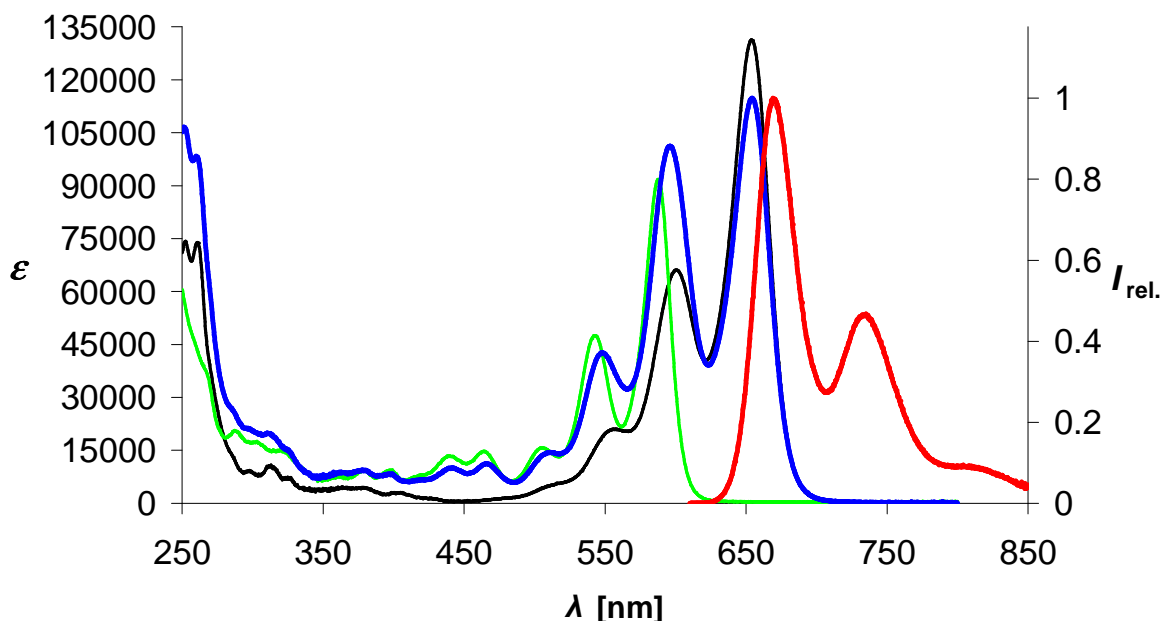


Abbildung 55: Absorptionsspektrum von **42** (blau) und zum Vergleich von **4** (grün) und **40** (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **42** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 595 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Das Fluoreszenzspektrum zeigt bei einer Anregungswellenlänge von 560 nm und 595 nm nur die Fluoreszenz des Terrylenbisimids, was einen vollständigen Resonanz-Energie-Transfer von der imidazol-anellierten Peryleneinheit zur Terryleneinheit annehmen lässt. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 92 % bei einer Anregungswellenlänge von 595 nm und 80 % bei Anregung mit 560 nm.

Das transiente Absorptionsspektrum (siehe **Kapitel 2.5.2.1**) von **42** zeigt durch die Linearität der Diade und das große Überlappungsintegral von Donor-Fluoreszenzspektrum und Akzeptor-Absorptionsspektrum einen sehr raschen Energietransfer mit $\tau < 300 \text{ fs}$, der durch einen eindimensionalen Messaufbau nahe an der Auflösungsgrenze liegt. Die Signaturen des Grundzustandsausbleichen der Einzelchromophore sind kaum unterscheidbar. Eine enorme Verbesserung um eine exakte Zeitkonstante des Energietransfers und etwaige excitonische Wechselwirkungen zu bestimmen stellt die transiente 2-D-Spektroskopie dar. Mit Hilfe dieser, für ultraschnelle Prozesse entwickelten Spektroskopiemethode (Pump-Wellenlängen aufgelösten Pump-Probe-Spektroskopie) unter Verwendung eines 9 fs Breitband-NOPAs ist es möglich diese elektronischen Veränderungen mit der Zeit zu visualisieren.

2.5 FRET in orthogonal angeordneten Chromophoren

Förster Resonanz Energie Transfer (FRET) hat in den letzten Jahren immer mehr das Interesse von wissenschaftlichen Bereichen in der Chemie und Biochemie geweckt und gewinnt dort zunehmend an Bedeutung.¹⁹ FRET wird als Messgröße für die räumliche Nähe zweier Licht absorbierender und fluoreszierender Strukturen anerkannt und verwendet. Die Anwendungen beruhen jedoch immer noch auf den Grundprinzipien der *Förster-Theorie*. Diese beschreibt die Geschwindigkeitskonstante des Energietransfers k_{FRET} in **Gleichung 2**:

$$k_{\text{FRET}} = \frac{1000 \cdot (\ln 10) \cdot \kappa^2 \cdot J_{\text{DA}} \cdot \Phi_{\text{D}}}{128 \cdot \pi^5 \cdot N_{\text{A}} \cdot \tau_{\text{D}} \cdot |\mathbf{R}_{\text{DA}}|^6} \quad (2)$$

Diese ist abhängig von einer Reihe verschiedener Faktoren und Größen. Dabei ist J_{DA} das Überlappungs-Integral von Fluoreszenz-Spektrum des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors. Je größer der spektrale Überlapp der beiden Chromophoren, desto höher und schneller ist die FRET-Rate. Auch die Fluoreszenzquantenausbeute des Donors Φ_{D} beeinflusst laut Theorie die FRET-Effizienz. Der Faktor κ steht für den Einfluss der Orientierung der Übergangsdipolmomente der beteiligten Chromophoren zueinander. Laut der **Gleichung 3** gilt $\kappa = 0$ für orthogonal zueinander stehende Übergangsdipolmomente, was zur Folge haben würde, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{FRET} ebenfalls null wird und für lotrecht stehende Systeme FRET ausgelöscht ist.

$$\kappa = (\hat{\mu}_{\text{D}} \cdot \hat{\mu}_{\text{A}}) - 3(\hat{\mu}_{\text{D}} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{\text{DA}}) \cdot (\hat{\mathbf{R}}_{\text{DA}} \cdot \hat{\mu}_{\text{A}}) \quad (3)$$

Aus diesem Grund wurde in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Heinz Langhals* ein Modellsystem entwickelt, welches die optischen und geometrischen Anforderungen für die Untersuchung dieses Postulats erfüllen sollte.⁶¹

2.5.1 Entwicklung eines hetero-bichromophoren Farbsystems mit orthogonal orientierten Übergangsdipolmomenten

Orthogonal stehende Übergangsmomente werden von dem bichromophore Farbsystem **43** realisiert, bestehend aus einer Benzoperylen-trisimid-Einheit (blau), die als Donor fungiert, und einer dazu bathochrom verschobenen Perylen-bisimid-Einheit (rot), die den Akzeptor darstellt. Die beiden Farbsysteme dieser so genannten „Diade“ sind ideal, da das Überlappungsintegral der Donor-Fluoreszenz mit der Akzeptor-Absorption maximal ist und beide Komponenten mit sehr hoher Intensität fluoreszieren. Beide Farbsysteme haben zudem den Vorteil, dass es sowohl bei der Absorption, als auch bei der Emission, nur einen elektronischen Übergang ($S_0 \rightarrow S_1$ u. $S_1 \rightarrow S_0$) im sichtbaren Bereich gibt, der bei beiden Einheiten jeweils entlang der Sechsring-N-N-Molekülachse polarisiert ist.⁶² Um nun die Übergangsdipolmomente der Donor- und Akzeptor-Einheit orthogonal zu stellen wurden beide Chromophore mit einem 2,3,5,6-Tetramethylphenyl-Fragment als Spacereinheit miteinander verknüpft.

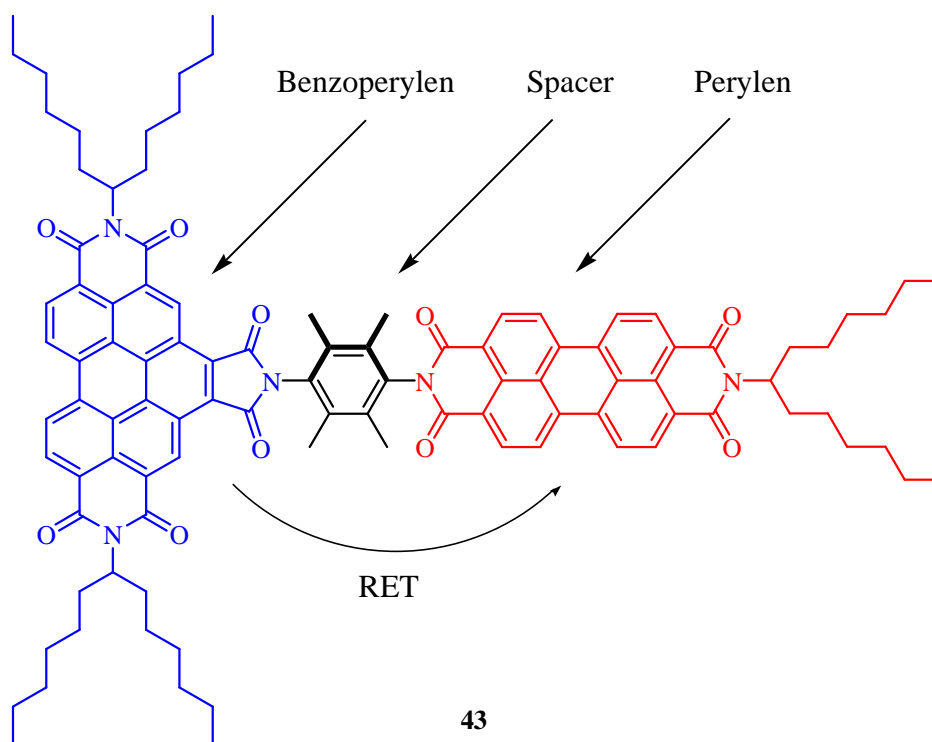


Abbildung 56: Struktur und Energieübertragungsmechanismus des „ortho-RET“-Bichromophors **43**.

Durch die geometrische Anordnung, die zum einen durch den sterischen Anspruch der

Methylgruppen fixiert wird, und zum anderen durch die Steifheit der Aryl-Einheit, stehen die beiden Chromophore, und damit auch die Übergangsdipolmomente, senkrecht zueinander. Da sich an den beiden Stickstoffatomen des Perylenbisimids im HOMO und LUMO Orbitalknoten befinden, sind die chromophoren Einheiten auch elektronisch voneinander entkoppelt.¹⁸ Dies wurde durch quantenchemische Rechnungen bestätigt.⁶³

Für die Synthese von **43** wurde zuerst die hypsochromer absorbierende Kupplungskomponente dargestellt. Dies gelang nach einer von *H. Langhals und S. Kirner*¹⁵ entwickelten Methode, durch Benzanellierung von **S-13 (3)** mit Maleinsäureanhydrid und anschließender Oxidation mit *p*-Chloranil zum kernerweiterten Farbsystem **44**, das im Weiteren als **S-13-Benzoperylen**^{xviii} bezeichnet wird.

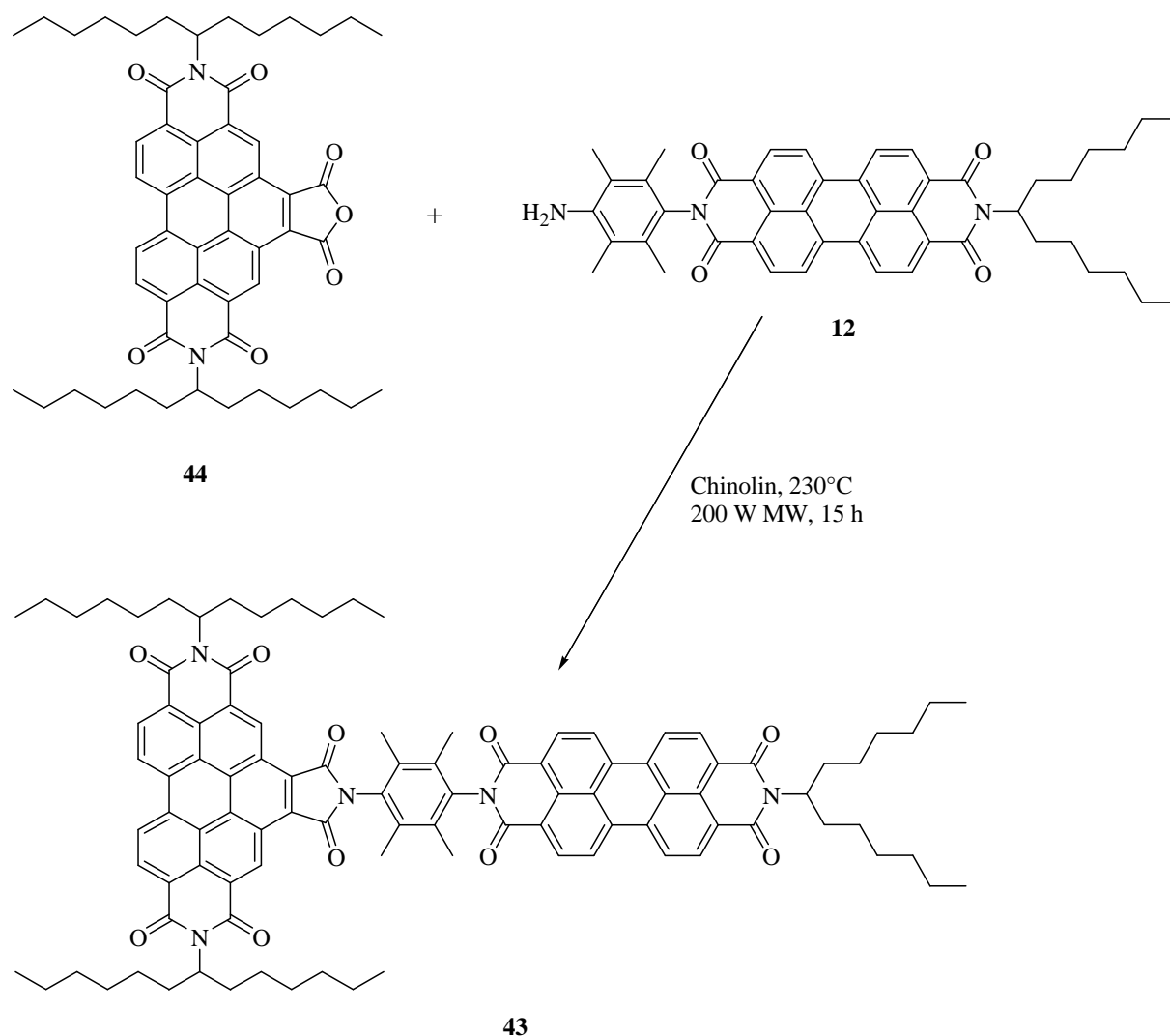


Abbildung 57: Synthese des Bichromophors 43.

^{xviii} *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]-perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid wird als **S-13-Benzoperylen (44)** bezeichnet.

Der gewünschte Bichromphor **43** konnte durch eine Kondensationsreaktion von **44** mit **12** in Chinolin dargestellt werden.

Die Reaktion wurde bei sehr hoher Temperatur von 230°C durchgeführt. Die Ausbeute betrug nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden etwa 23 %. Eine deutliche Verbesserung auf 36 % an **43** erbrachte die Synthese mit gleicher Temperatur und Reaktionszeit in einem Synthesemikrowellengerät (Discoverer von CEM) mit etwa 200 W Mikrowellenstrahlung. Nach 15 Stunden Reaktionszeit bei 200 W im Mikrowellenfeld konnten sogar 59 % des gewünschten Produkts elementaranalysenrein erhalten werden (in Imidazolschmelze waren nur 15 % nach 24 h Reaktionszeit erreichbar, in Chinolin ohne MW-Strahlung ca. 20 % nach 15 h). Darüber hinaus konnte **43** mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Methoden und über die massenspektrometrischen Analysemethoden **EI** (Elektronenstrahl-Ionisierung) und **FAB** (auch hochaufgelöstes Massenspektrum) nachgewiesen werden. Im ¹H-NMR-Spektrum sind sowohl die Signale der Benzoperylen- als auch der Perylen-Einheit sichtbar. Die aromatischen Protonen des Benzoperylentrismids zeigen Signale im tieferen Feld als die des Perylenbismids. Die Methylgruppen des Spacerfragments erscheinen als zwei Singulett-Signale bei einer chemischen Verschiebung von 2.30 und 2.21 ppm.

Das Absorptionsspektrum von **43** zeigt eine additive Zusammensetzung von den Absorptionen der beiden Einzelchromophore. Da die charakteristischen Schwingungsbanden soweit unverändert bleiben, deutet dies zunächst nicht auf das Auftreten von nennenswerten Excitonen-Wechselwirkungen hin. Dies konnte mit Hilfe einer Gauss-Analyse bestätigt werden.⁶¹

Am Absorptionsmaximum bei 527.2 nm wies **43** mit einem molaren Extinktionskoeffizient von $\epsilon = 93900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, einen zu **3** ($\Delta\epsilon \approx +6000$) und **35** ($\Delta\epsilon \approx +10300$) deutlich höheren Wert auf. Diese Erhöhung ist wohl auf einen heterochromophoren „Antennen-Effekt“ zurückzuführen, der durch die axiale Verlängerung des Perylenbismid-Chromophors mit dem Benzoperylen verursacht wird. Die Lichtwelle kann so mit dem verlängerten chromophoren System besser wechselwirken.¹⁷ Zudem kommt hier der Einfluss einer konstruktiven excitonischen Wechselwirkung in Frage.^{17,54}

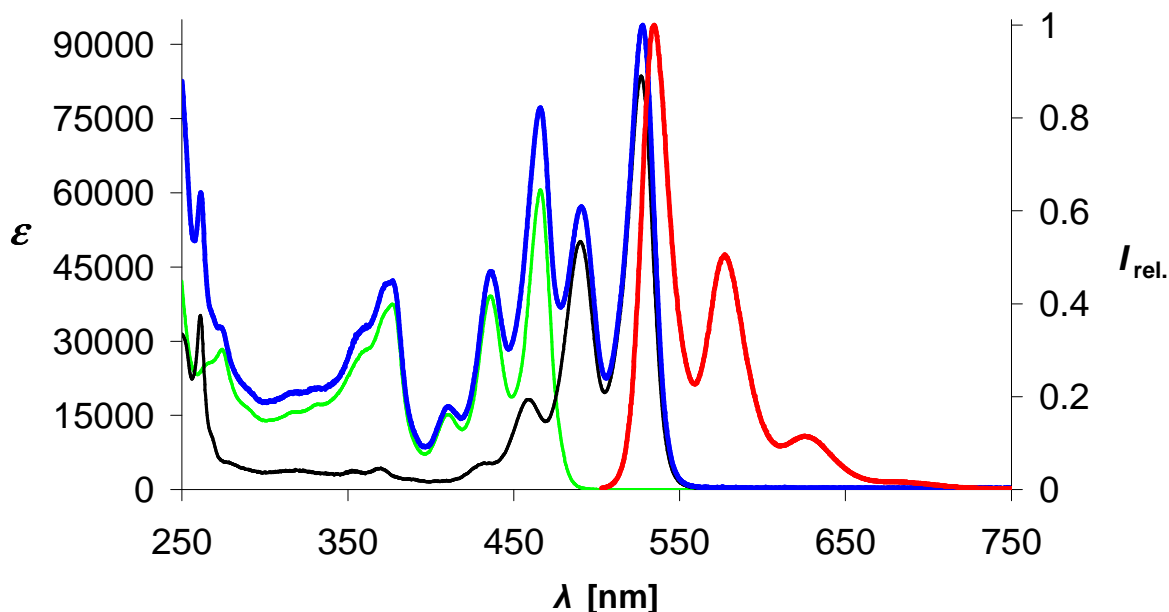


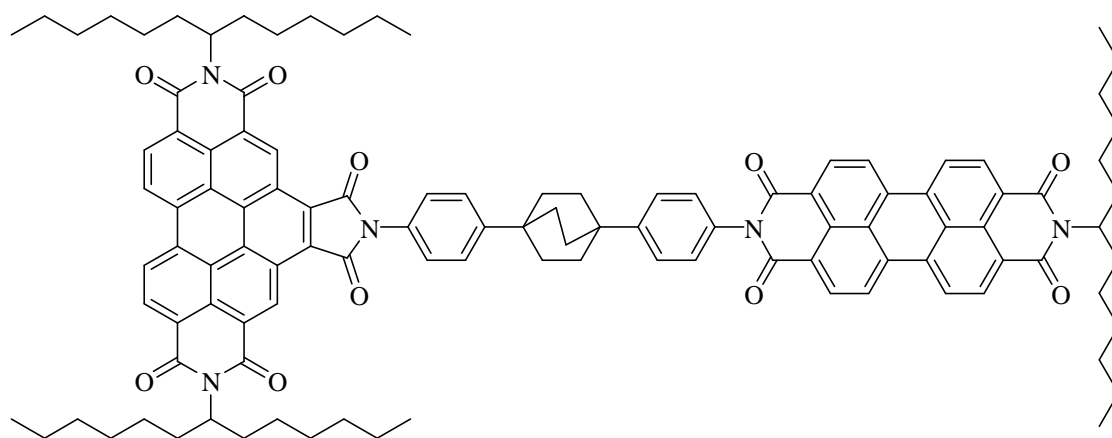
Abbildung 58: Absorptionsspektrum von 43 (blau) und zum Vergleich von 46 (grün) und 35 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 43 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Das Fluoreszenzspektrum zeigte bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm die typischen Emissionsbanden des Perylenbisimids bei einer Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 %. Ein SET-Mechanismus von der Spacer-Einheit auf das Perylenbisimid konnte hiermit ausgeschlossen werden. Bei einer Anregungswellenlänge von 436 nm, bei der fast nur die Donor-Einheit angeregt wurde, wäre laut der *Förster-Theorie* keine resonante Energieübertragung auf die Akzeptor-Einheit zu erwarten gewesen, sondern eine Eigenfluoreszenz der Donor-Einheit. Erstaunlicherweise konnte im Fluoreszenzspektrum nur Emission des Akzeptors detektiert werden und die Fluoreszenzquantenausbeute lag ebenfalls nahe bei 100 %.

In einer früheren Arbeit von *Langhals et al.*⁵² wurde ein sehr ähnliches bichromophores Farbsystem einer genauen spektroskopischen Untersuchung unterzogen. Anhand des Modellsystem **C25 (29)** (siehe **Kapitel 2.4.1**) bei dem eine Benzoperylen- und eine Perylen-Einheit über eine Ethylen-Einheit miteinander verknüpft ist, wurde eine Fluoreszenzlebensdauer des Donors von 6.8 ns ermittelt, der Interchromophor-Abstand

(Abstand der Mittelpunkte der Übergangsdipolmomente) auf 12.3 Å und der Förster-Radius auf 49.3 Å bestimmt. Die Energie-Übertragung (100 %) kann in diesem Falle gut als Resonanz-Energie-Transfer nach dem Förster-Typ interpretiert werden, da die beiden Chromophore räumlich nahe bei einander liegen und durch die Ethylengruppe frei zueinander beweglich sind. Ein weiteres Indiz für einen FRET ist, dass bei Anregung der Donor-Einheit von **C25 (29)** eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % ermittelt werden konnte, obwohl die isolierte Benzoperyleneinheit nur mit 40 % Quantenausbeute fluoresziert. Dies bedeutet, die Energie wird hier resonant, vermutlich über Dipol-Dipol-Näherung, effizient übertragen, bevor eine strahlungslose Relaxation in der Donor-Einheit stattfinden kann.

Der Interchromophor-Abstand der orthogonal stehenden Diade **43** wurde auf etwa 17 Å bestimmt. Der Energietransfer sollte hier wohl nach einem anderen Mechanismus ablaufen, da hier die von Förster vorgeschlagene Dipol-Dipol-Näherung aufgrund der Orthogonalität und Steifheit des Systems nicht möglich ist. Ein Energietransfer nach dem *Dexter-Mechanismus*⁶⁴ kann ausgeschlossen werden, da die beiden Chromophore elektronisch voneinander entkoppelt und räumlich zu weit separiert sind. Ein *Dexter-Energie-Transfer* konnte in einer umfangreichen Arbeit von A. Esterbauer⁶⁵ endgültig widerlegt werden.⁶⁶ Esterbauer gelang die Synthese des Benzoperylen-Perylen-Bichromophors **45** mit einem linearen aliphatischen Spacer-Fragment (Bicyclo[2.2.2]octan), das eine Konjugation der π -Elektronen über die gesamte Spacer-Einheit verhindert.



45

Abbildung 59: Struktur des Bichromophor **45** mit linearer, nicht-konjugierter Spacer-Einheit.

Es konnte gezeigt werden, dass trotz der Einführung von sp^3 -Zentren im linearen Spacer ein Energie-Transfer von der Donor-Einheit zur Akzeptor-Einheit stattfindet, was eine Übertragung nach dem *Dexter-Mechanismus* ausschließt.

Um weitere Aussagen über die Energieübertragungs-Mechanismen in der Diade **43** treffen zu können, wurden Derivate der Einzel-Chromophore synthetisiert und mit optischer Spektroskopie untersucht. Um den elektronischen Begebenheiten so nahe wie möglich zu kommen, wurde wie schon in **Kapitel 2.4.2** beschrieben, ein Tetramethylphenyl-Rest als Spacer-Analogon in die Chromophore eingeführt.

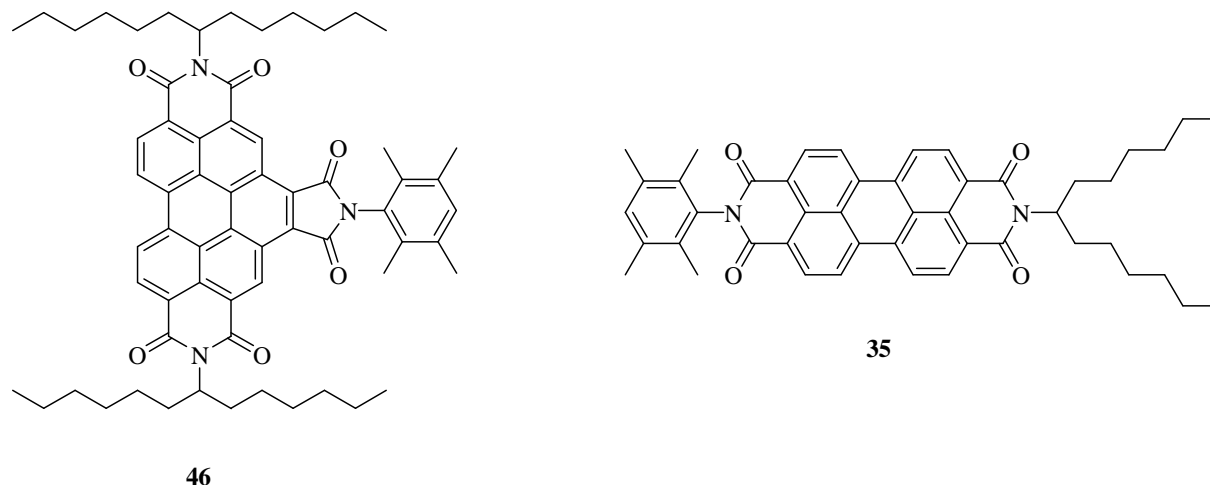


Abbildung 60: Strukturen der beiden Einzelchromophore 35 und 46.

Die Synthese und die optischen Eigenschaften des Perylenbisimid-Derivats **35** wurde in **Kapitel 2.4.2** bereits ausführlich behandelt. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindung wurde auf nahe bei 100 % bestimmt. Dies bedeutet, dass hier kein SET-Prozess vom Tetramethylphenyl-Spacer auf die Perylenbisimid-Einheit stattfindet.

Das Benzoperylen-Derivat **46** wurde durch eine Kondensationsreaktion von **S-13-Benzoperylen (44)** mit 2,3,5,6-Tetramethylanilin (**37**) in Chinolin im Synthesemikrowellengerät erzeugt. Es konnten nach säulenchromatographischer Reinigung 91 % des gewünschten Produkts elementaranalysenrein erhalten werden.

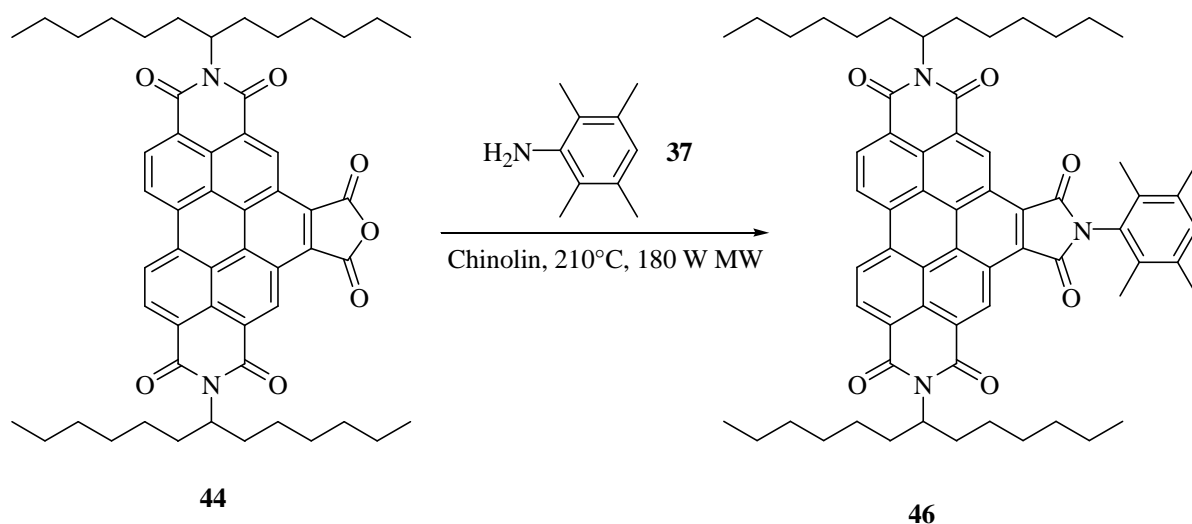


Abbildung 61: Synthese von Einzelchromophor 46.

Die Bildung des Zielprodukts konnte über NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen werden. Das Absorptionsspektrum von **46** zeigte die typischen Bandenstruktur der Benzoperylentrisimide mit einem molaren Extinktionskoeffizient von $\varepsilon = 60600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ beim Absorptionsmaximum von 466.0 nm. Dieser Wert entspricht den molaren Extinktionskoeffizienten von Benzoperylentrisimiden.¹⁵ Das Fluoreszenzspektrum von **46** zeigte die zwei typischen Emissionsbanden mit Maxima bei 476.9 und 509.9 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute für die Verbindung **46** betrug 30 %. Die Aufnahme eines transienten Absorptionsspektrums von **46** (aufgenommen von *Dr. Igor Pugliesi* aus der Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. E. Riedle*, LMU München) zeigte keinen Hinweis auf eine Fluoreszenzdeaktivierung durch einen SET-Mechanismus.

Die Fluoreszenzquantenausbeute des Benzoperylentrisimids **46** ist somit niedriger als die reine Donor-Einheit von **C25 (29)** (40 %), und deutlich niedriger als die gemessenen 100 % der Diade **43** bei Anregung des Donors. Eine mögliche Erklärung wäre, dass analog zu **C25** die Geschwindigkeitskonstante für den Resonanz-Energie-Transfer größer ist, als die einer strahlungslosen Deaktivierung oder eines SET-Mechanismus.

Um weitere Aussagen über einen möglichen Energieübertragungs-Mechanismus treffen zu können wurde die Diade **43** einer umfangreichen spektroskopischen Untersuchung mit Hilfe der *Transienten Absorptionsspektroskopie* unterzogen. Des Weiteren wurde die Substanz unter Durchführung verschiedener quantenmechanischer Rechnungen umfangreich theoretisch charakterisiert.

2.5.2 Optische Untersuchung von orthogonal angeordneten heterobichromophoren Farbsystemen mit Hilfe der Transienten Absorptionsspektroskopie

2.5.2.1 Transiente Absorptionsspektroskopie

Die *Transiente Absorptionsspektroskopie* (engl.: *pump-probe-experiment*) ist eine nützliche und darüber hinaus sehr erfolgreiche Methode für die Untersuchung von photophysikalisch und photochemisch ablaufenden Prozessen.⁶⁷ Es handelt sich hierbei um eine zeitaufgelöste optische Spektroskopie-Methode, bei der durch ein Anregungs-Abfrage-Experiment die zu untersuchende Probe zunächst mit einem Anregungs-Puls in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt wird. Ein zeitlich verzögerter Abfrage-Puls tastet dann über ein breites Weißlichtspektrum die Transmissionänderung der Moleküle in spezifischen Wellenlängenbereichen ab. Mit Hilfe dieser Methode können Rückschlüsse auf Reaktionsablauf, molekulare Dynamik und Energieübertragung-Prozesse im untersuchten System gezogen werden. Für eine präzise Messung von Energieübertragungs-Prozessen in den dargestellten Bichromophoren werden extrem kurze (<50 fs) Anregungspulse benötigt.

2.5.2.2 Das Sub-50 fs Breitband-Absorptionsspektroskopie Experiment⁶⁷

Im folgenden Experiment wurde mit ultrakurzen Laserpulsen bei 435 nm und einer Wiederholungsrate von 1 KHz der Bichromophor **43** angeregt und die Änderungen des elektronischen Zustands mit der Zeit durch einen Weißlicht-Abfrage-Puls beobachtet.

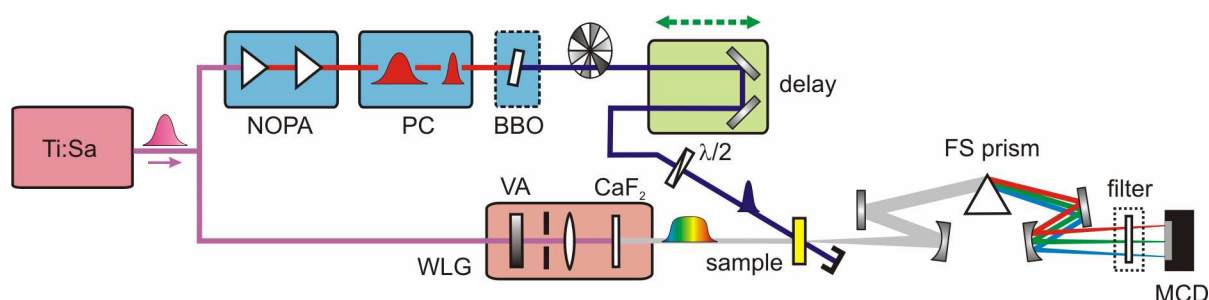


Abbildung 62: Schema des Femtosekunden-Breitband-Absorptionsspektrometers.⁶⁸ NOPA: non-collinear optical parametric amplifier; PC: Prismenkompressor; BBO: β -Bariumborat Kristall; WL: Weisslichterzeugung; VA: variable Abschwächung (variable attenuator); FS: Quarz glass (fused silica); MCD: Multikanal-detektor (multichannel detector).

Die speziell auf die gezielte Anregung der Benzoperylen-Donoreinheit modifizierte gepulste Anregungsstrahlung wurde mit einem NOPA (nichtkollineare optisch parametrische Verstärkung) erzeugt. Mit dem NOPA können frei durchstimmbare Pulse verschiedenster Frequenzen aus einem spektral begrenzten Quellsaser (hier: Ti:Saphir-Laser) erzeugt werden. Die hier verwendete Wellenlänge von 435 nm wurde erzeugt, indem durch Einstrahlung eines CPA-Quellsasers^{xix} auf einen Saphir-Kristall Weißlicht erzeugt wurde und die benötigte Frequenz in einem BBO-Kristall^{xx} zweifach nicht kollinear parametrisch verstärkt wird. Mit einem CaF_2 -Einkristall wurde das Weißlicht für den Abfragepuls erzeugt, der im Wellenlängenbereich von 290 bis 720 nm die zeitliche Veränderung des elektronischen Zustands über ein extrem breites Spektrum verfolgen lässt. Dieses trifft in einer um 54.7° („magischer Winkel“) zur Anregung verdrehten Polarisation auf die Probe um den Einfluss der Eigenrotation der Moleküle auf das Messsignal zu unterdrücken.

Um simultan das komplette Weißlichtspektrum aufnehmen zu können, wurde ein Mehrkanal-Detektor mit 1 KHz-Rate betrieben und durch das choppen des Anregungspulses war kein Referenzkanal notwendig. Die einzelnen Wellenlängen wurden mit Hilfe eines Prismenpolychromators räumlich aufgefächert und mit einer CCD-Kamera detektiert. Durch die Verwendung von sehr dünnen Durchflussküvetten mit nur 200 μm dünnem Quarzglas und 120 μm Schichtdicke, konnten koherente Artefakte und die Diskrepanz der Gruppengeschwindigkeiten zwischen Anregungs- und Abfragewellenlänge reduziert werden. Diese, und einige andere Feinheiten der Messapparatur, die sehr ausführlich in der **Quelle 67**

^{xix} CPA: engl.: chirped pulse amplifier

^{xx} BBO: Beta-Bariumborat

beschrieben sind, liefern eine zeitliche Auflösung von unter 50 fs.

2.5.2.3 Die Dynamik des Energietransfers im Modellsystem 43

Zur Untersuchung der energetischen Prozesse und des Ablaufs des Energie-Transfers wurden zeitaufgelöste Messungen der Modellspezies mit Hilfe der beschriebenen Breitband-Apparatur durchgeführt. Die Probenlösung wurde durch den NOPA mit Pulsen einer Anregungswellenlänge von 435 nm bestrahlt. Dabei wurde selektiv der Donor des bichromophoren Systems angeregt. Die Anregung des Akzeptors konnte aufgrund der sehr geringen Absorption bei dieser Wellenlänge vernachlässigt werden (siehe **Abbildung 58**). Es wurden die Transmissionsänderungen gemessen, d.h. die Veränderung des Spektrums durch das Verhältnis von Signal mit Anregung (I^*) zu Signal ohne Anregung (I_0). Die Veränderungen werden in ΔOD angegeben (Änderung der optischen Dichte) gemäß der **Gleichung 4**.

$$\Delta\text{OD}(\lambda, \Delta t) = -\log\left(\frac{I^*(\lambda, \Delta t)}{I_0(\lambda)}\right) \quad (4)$$

In **Abbildung 63** ist das transiente Spektrum von **43** abgebildet. Dieses zeigt unmittelbar nach der optischen Anregung (1 ps) eine Ausbleichung des Grundzustands (**GSB**^{xxi}) der Donoreinheit (unter 500 nm), die dadurch zustande kommt, dass einige Benzoperyleneinheiten in den elektronisch angeregten Zustand versetzt werden und sich weniger Moleküle im Grundzustand befinden.

^{xxi} GSB: engl.: ground state bleach

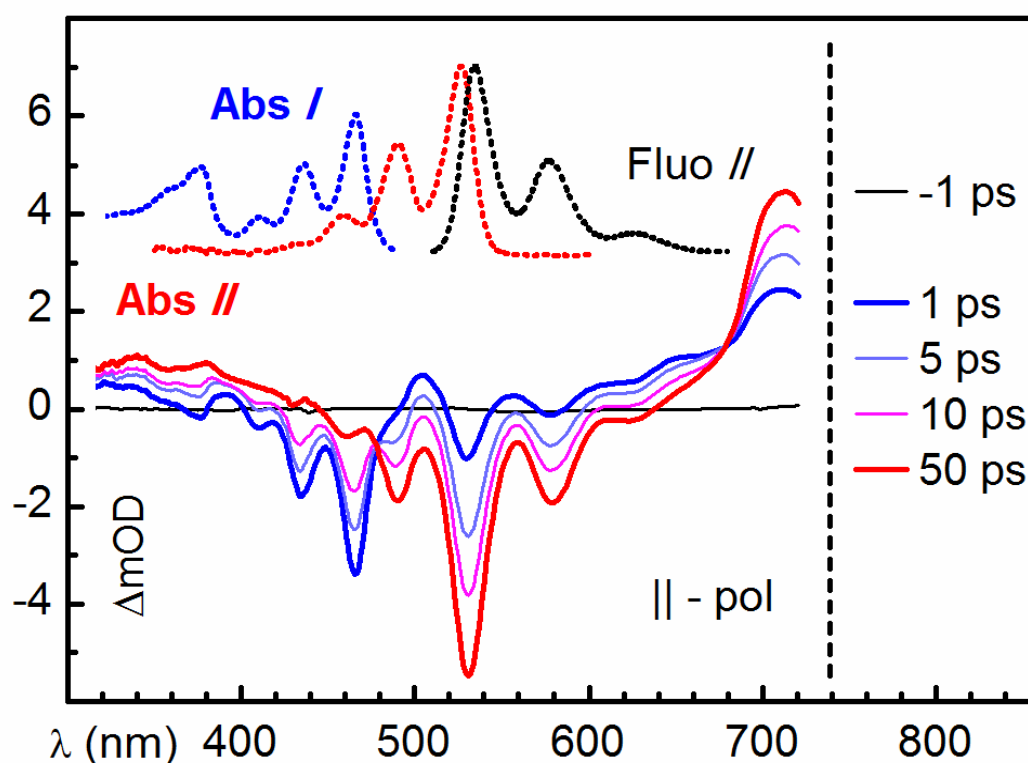


Abbildung 63: Transientes Absorptionsspektrum des Modellsystems 43 in Chloroform. Darüberstehend zum Vergleich die Absorptionsspektren der Einzelchromophore 35 und 46, sowie das Fluoreszenzspektrum der Peryleneinheit 35 in Chloroform.

Dadurch kann eine Abnahme der optischen Dichte (Extinktion) des Grundzustands bei dieser Wellenlänge beobachtet werden. Des Weiteren zeigt das Spektrum eine breite Absorption des angeregten Zustands (ESA^{xxii}) der Donoreinheit (500 bis 700 nm). Diese Banden resultieren aus der Absorption der bereits angeregten Benzoperyleneinheiten und Übergang in einen höheren energetischen Zustand ($S_1 \rightarrow S_n$). Zu diesem Zeitpunkt ist keine stimulierte Emission (SE) der Donoreinheit beobachtbar. Eine stimulierte Emission tritt dann auf, wenn ein Photon auf einen elektronisch angeregten Zustand trifft und dabei genau die Energie hat, die der Differenzenergie der beiden Energieniveaus entspricht. In diesem Falle kann das Molekül in den elektronischen Grundzustand übergehen und ein Photon der gleichen Wellenlänge und Richtung wie das Eintreffende abgeben. Mit zunehmender zeitlicher Entwicklung des Spektrums weichen die Signale des Donors denen des Akzeptors. Deutlich erkennbar ist das zunehmende Grundzustandsausbleichen des Akzeptors bei etwa 530 nm, da dieser durch die

^{xxii} ESA: engl.: excited state absorption

resonante Energieübertragung vom Donor angeregt wird, und die stimulierte Emission der Peryleneinheit. Als Folge wird der GSB des Donors mit der Zeit immer geringer, was ebenfalls auf einen Energietransfer zurückzuführen ist. Zudem ist eine zunehmende ESA der Peryleneinheit erkennbar. Nach etwa 50 ps ist der Energieübertragungsprozess beendet und die energetischen Gegebenheiten des Akzeptors bleiben etwa 4 ns bestehen. Dies entspricht der typischen Fluoreszenzlebenszeit von Perylenbisimiden.

Die hier beobachteten zeitlichen spektralen Veränderungen deuten klar auf einen sehr schnellen Resonanz-Energie-Transfer hin. Nach Auswertung aller Daten konnte die Geschwindigkeitskonstante des Energietransfers auf $\tau_{\text{RET}} = 9.4$ ps bestimmt werden.

Die Orthogonalität der Übergangsdipolmomente des Bichromophors **43** konnte in einem winkelabhängigen Experiment bewiesen werden. Dabei wird die Transmissionsänderung mit Anregungspulse einmal parallel (ΔOD_{\parallel}) und einmal senkrecht (ΔOD_{\perp}) zum Abfragepuls polarisiert gemessen. Die Anisotropie r des transienten Signals wird gemäß der **Gleichung 5** berechnet, welche auch den Bezug zu β , dem Winkel zwischen dem angeregten und abgetasteten Übergangsdipolmoment zeigt:

$$r(t) = \frac{\Delta OD_{\parallel} - \Delta OD_{\perp}}{\Delta OD_{\parallel} + 2\Delta OD_{\perp}} = 0.4 \frac{3\cos^2 \beta - 1}{2} \quad (5)$$

Abbildung 64 zeigt die zeitliche Entwicklung der Anisotropie nahe des isosbestischen Punktes bei 475 nm. Dort ist zu erkennen, dass sich diese mit derselben Zeitkonstante entwickelt wie der Resonanz-Energie-Transfer. Im spektralen Bereich um den isosbestischen Punkt sind die transienten Signale des Donors sowie des Akzeptors in etwa gleich und die Anisotropieänderung kann als Funktion der Populationsdynamik gesehen werden. Die Anisotropie ändert sich von +0.4 (Maximum für r) für parallele bis -0.2 (Minimum für r) für orthogonale Absorptions- und Emissionsdipole mit derselben Zeitkonstante von 9.4 ps. Zusammenfassend ist ersichtlich, dass bei paralleler Anregung ein orthogonaler Anregungszustand des Übergangsdipolmoments resultiert. Dies belegt die Orthogonalität der Übergangsdipolmomente, wie sie auch schon durch die geometrische Anordnung erwartet wurde, die durch die chemische Struktur gegeben ist. Trotz der Orthogonalität wurde ein sehr schneller Energietransfer mit $k_{\text{RET}} = 1.06 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ gefunden.

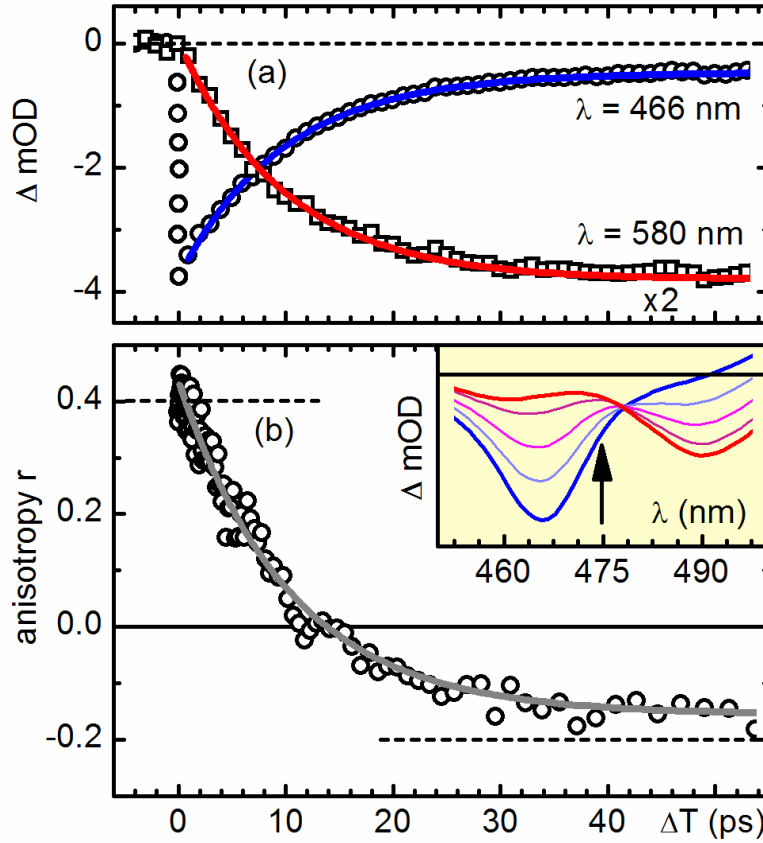


Abbildung 64: a) Zeitliche Entwicklung der Absorptionsänderung des GSB von Donor (Kreise und blaue Linie) und SE des Akzeptors (Quadrate und rote Linie) bei 435 nm der Diade 43. b) Zeitliche Entwicklung der Anisotropie nahe dem isosbestischen Punkt bei 475 nm (gefittete graue Linie) und Verlauf der transienten Spektren nahe dem isosbestischen Punkt (Fenster mit gelbem Hintergrund).

Die allgemeinste Formel für die Geschwindigkeit des Energietransfers k_{DA} eines angeregten Donors auf einen sich im Grundzustand befindlichen Akzeptor, kann aus der zeitabhängigen Störungstheorie und *Fermis Goldener Regel* abgeleitet werden.⁶⁶

$$k_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{DA}|^2 J_{DA} \quad (6)$$

In der **Gleichung 6** steht V_{DA} für die vollständige elektronische Kopplung zwischen den Anregungen von Donor und Akzeptor. Mit dem durch die gemessenen Spektren bestimmten

Wert für das Überlappungsintegral J_{DA} von 0.295×10^{-3} cm konnte für V_{DA} ein unerwartet hoher Wert von 17.5 cm^{-1} erhalten werden.

Aus der Förster-Theorie geht hervor, dass die elektronische Kopplung V_{DA} hauptsächlich durch Coulomb-Wechselwirkungen zustande kommt, und der daraus resultierende Energietransfer wird als FRET bezeichnet. Der Coulomb-Einfluss wird in Försters Arbeit durch eine Multipolentwicklung, die vom Abstand der Mittelpunkte der beteiligten Chromophore abhängig ist, weiter vereinfacht. Die Gleichung wird nach dem dipolaren Term abgebrochen zu:

$$V_{DA} = \frac{\kappa}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{|\boldsymbol{\mu}_D||\boldsymbol{\mu}_A|}{|\mathbf{R}_{DA}|^3} \right) \quad (7)$$

wobei κ der Orientierungsfaktor aus **Gleichung 2** ist. Daraus wird ersichtlich, dass bei Chromophoren mit orthogonal angeordneten Dipolmomenten kein FRET auftreten kann, da der Dipol-Term der Coulomb-Kopplung null ist.

In einer neuen Arbeit über FRET wurde gezeigt, dass eine Dipol-Näherung für Chromophore, die sich räumlich sehr nahe sind, nicht mehr ausreichend ist. In diesem Fall sind zur korrekten Beschreibung der Coulomb-Kopplung Terme höherer Ordnung notwendig.²⁰

Durch intensive quantenchemische Studien, die in der Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. Eberhardt Riedle* (LMU München) von *Dr. Igor Pugliesi* durchgeführt wurden, konnte jedoch erarbeitet werden, dass für die Gleichgewichts-Struktur von **43** die Terme höherer Ordnung in der Multipolentwicklung der Coulomb-Kopplung nicht für den hohen Wert der elektronischen Kopplung verantwortlich sind.⁶⁶

Die *ab initio* quantenmechanischen Rechnungen werden allerdings idealer Weise für Moleküle bei 0 Kelvin durchgeführt. Bei Temperaturen überhalb des absoluten Nullpunkts gewinnen intramolekulare Bewegungen zunehmend an Bedeutung und stellen einen entscheidenden Faktor für die physikalischen Eigenschaften der Substanz dar. Eine Normalmoden-Analyse auf Basis einer optimierten Struktur des Grundzustands der Verbindung **43** zeigte die Existenz von mindestens 5 aktiven nieder-frequenten (ca. 6 bis 20 cm^{-1}) Schmetterlings-Schwingungen der beiden Chromophore. Diese Vibrationen werden thermisch populierte und brechen die orthogonale Anordnung der Übergangsdipolmomente. Der Orientierungsfaktor κ ist somit nicht

mehr null, und durch die Bewegungen verändern sich die Coulomb-Einflüsse auf die elektronische Kopplung, was wohl den unerwartet hohen Wert von 17.5 cm^{-1} erklärt. Diese geometrischen Effekte könnten also einen Resonanz-Energie-Transfer nach dem Förster-Mechanismus ermöglichen.

Die theoretischen Ergebnisse sollten durch ein *Pump-Probe-Experiment* bestätigt werden. Die Verbindung **43**, gelöst in Toluol, wurde bei verschiedenen Temperaturen von -15 bis $+55^\circ\text{C}$ untersucht. Mit zunehmender Temperatur ist ein Anstieg der Transferrate k_{RET} bzw. eine Abnahme der Zeitkonstante τ_{RET} zu verzeichnen.

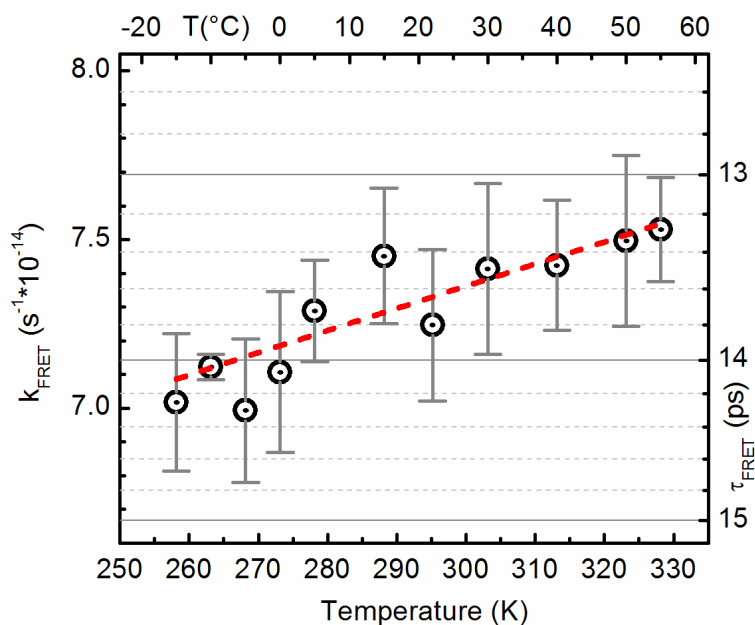


Abbildung 65: Einfluss der Temperatur auf die FRET-Rate in einem *Pump-Probe-Experiment* (in Toluol). Die grauen Fehler-Balken illustrieren die Standardabweichung von drei Messreihen; die rote Linie entspricht dem Fit der gesammelten Daten.

Dies veranschaulicht deutlich, dass die Steuerung der Schwingungsaktivität des Moleküls durch Temperaturänderung die FRET-Rate beeinflusst. Eine höhere Temperatur hat stärkere Deformationsschwingungen zur Folge, die einen Anstieg der elektronischen Kopplung verursacht, welche wiederum eine erhöhte FRET-Rate ermöglicht. Der Resonanz-Energie-Transfer ist somit wohl nach dem Förster-Typ zu klassifizieren.

Einen weiteren Beleg für einen Resonanz-Energie-Transfer durch den Bruch der Orthogonalität verursacht durch Schwingungen soll die Synthese eines Benzoperylen-Perylen-Bichromophors mit einer weniger steifen Spacereinheit, die dennoch die Orthogonalität der Farbsysteme gewährleistet, erbringen. Hierfür sollte anstelle des Tetramethylphenyl-Spacers ein Phenyl-Spacer die beiden Chromophore kovalent verbinden. Dieser ist aufgrund des Fehlens der Methylgruppen weniger steif und kann rotieren. Der Abstand der Chromophore bleibt zudem verglichen mit **43** gleich.

Für die Synthese der Perylenbisimid-Kopplungskomponente wurde in einer Kondensationsreaktion **S-13-MIMA (6)** mit einem Überschuss an 1,4-Phenylendiamin umgesetzt. Das so erhaltene *N*-(4-Aminophenyl)-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**47**) wurde in einer weiteren Kondensationsreaktion mit **S-13-Benzoperylen (44)** zum gewünschten Bichromophor **48** umgesetzt.

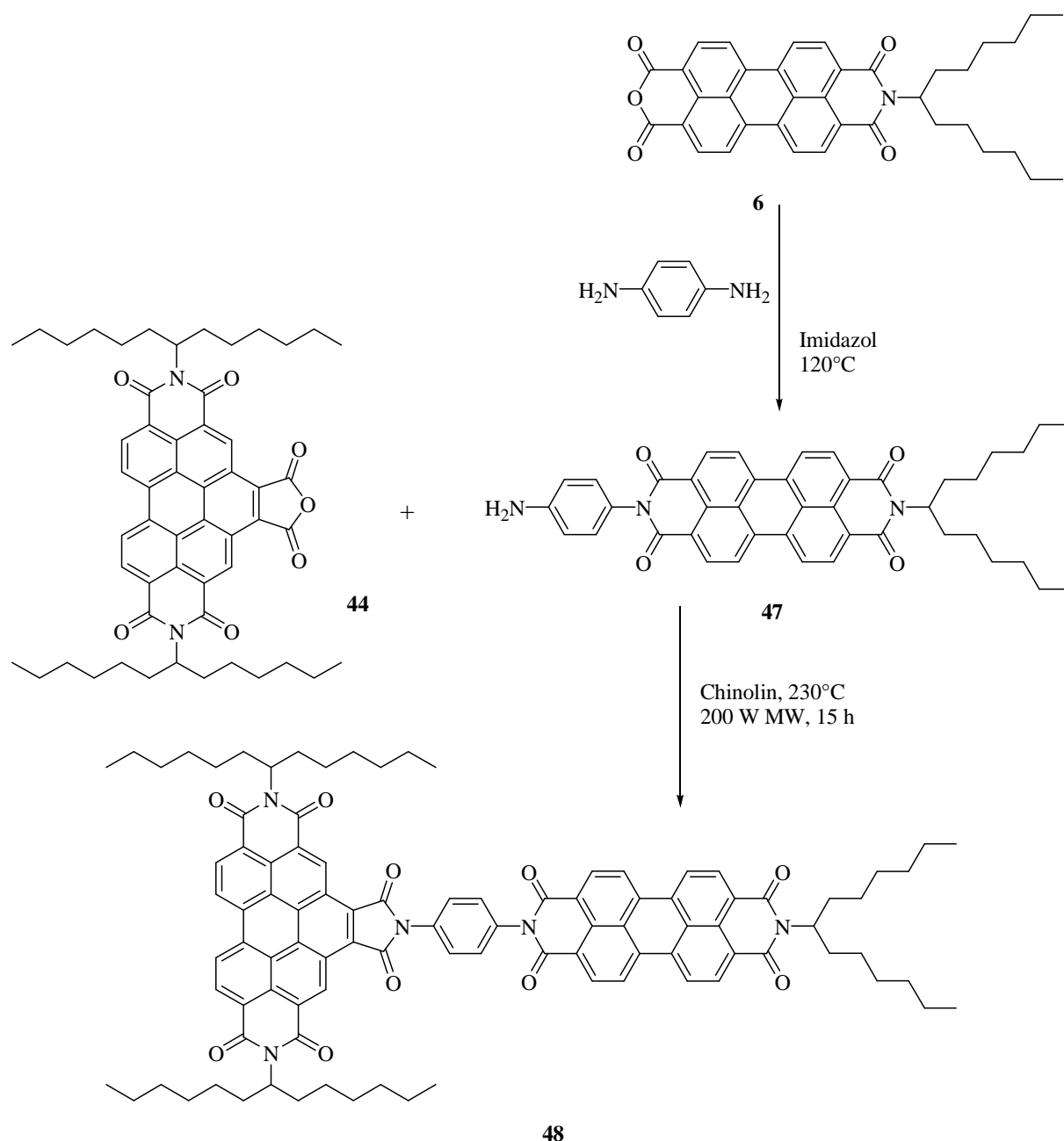


Abbildung 66: Synthese des Bichromophors **48**.

Das Perylenbisimid **47** konnte mit 20 % Ausbeute erhalten werden. Die verhältnismäßig kleine Ausbeute ist wohl auf die Reaktion in Imidazolschmelze zurückzuführen, bei der eine Vielzahl von Nebenprodukten gebildet wurde, sodass eine sehr aufwendige säulenchromatographische Aufreinigung notwendig war. Diese wurde durch die Schwerlöslichkeit des Produkts aufgrund von π -stacking zusätzlich beeinträchtigt. Die Verbindung konnte massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert werden. Das Absorptionsspektrum von **47**

entspricht dem der Verbindung **12**. Die Fluoreszenz von **47** ist mit einer Quantenausbeute von unter 2 % fast vollständig gelöscht und kann, wie bei **12** auf einen SET-Mechanismus der Aminophenylgruppe auf das Perylen zurückgeführt werden.

Der Bichromophor **48** wurde analog zu **43** in Chinolin bei 230°C und 200 W Mikrowellenstrahlung dargestellt. Nach 15 Stunden Reaktionszeit und säulenchromatographischer Reinigung konnten 21 % des gewünschten Produkts elementaranalysenrein erhalten werden. Die kleinere Ausbeute im Vergleich zu **43** könnte auf die Schwerlöslichkeit des Perylenderivats **47** zurückgeführt werden. Die Diade **48** konnte mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Methoden und über die massenspektrometrischen Analysemethoden **MALDI** und **FAB** (auch hochaufgelöstes Massenspektrum) nachgewiesen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum waren neben den charakteristischen Signalen der beiden Chromophore vor allem die beiden Dublett-Signale der jeweils zwei Protonen des Phenyl-Spacers bei 7.96 und 7.63 ppm ein Beweis für die Bildung von **48**. Die Substanz war im Vergleich zu Verbindung **43** sehr viel schwerer löslich. Dies kann mit einer stärkeren Tendenz zur Aggregation (π -stacking) des ausgedehnten π -Systems aufgrund der fehlenden Methylgruppen am Spacer-Element begründet werden.

Das Absorptionsspektrum von **48** zeigt eine additive Zusammensetzung der Spektren von beiden Einzelchromophoren **25** und **49**. Das Absorptionsmaximum bei 528.1 nm weist einen molaren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 92100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf und ist damit gegenüber dem Einzelchromophor **25** ($\varepsilon = 86700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)⁴² deutlich erhöht. Somit kann eine geringe excitonische Wechselwirkung der Chromophore auch hier nicht vollständig ausgeschlossen werden.

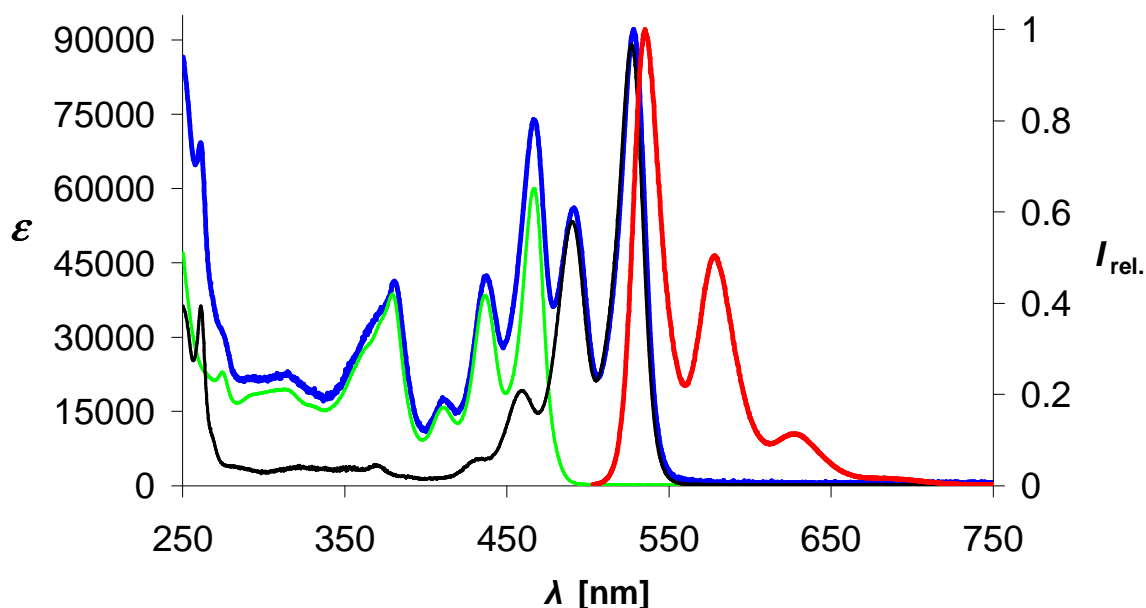


Abbildung 67: Absorptionsspektrum von **48** (blau) und zum Vergleich von **49** (grün) und **25** (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **48** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Das Fluoreszenzspektrum von **48** zeigt bei einer Anregungswellenlänge von 491 nm die typischen Emissionsbanden des Perylenbisimids bei einer Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 %. Ein SET-Mechanismus von der Spacer-Einheit auf das Perylenbisimid konnte hiermit ausgeschlossen werden. Bei Anregung des Donors mit einer Wellenlänge von 436 nm konnte im Fluoreszenzspektrum, wie auch bei **43**, nur Emission des Akzeptors detektiert werden und die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt ebenfalls nahe bei 100 %.

Um weitere Aussagen über die energetischen Prozesse treffen zu können, sollten Derivate der Einzel-Chromophore synthetisiert und mit optischen Spektroskopiemethoden untersucht werden. Um den elektronischen Gegebenheiten von **48** so nahe wie möglich zu kommen, wurde in beide Chromophore ein Phenyl-Rest eingeführt. Die Synthese des Perylenbisimids wurde bereits in **Kapitel 2.3** besprochen. Der Benzoperylen-Einzelchromophor **49** konnte durch eine Kondensationsreaktion von Anilin mit **S-13-Benzoperylen (44)** in Chinolin dargestellt werden.

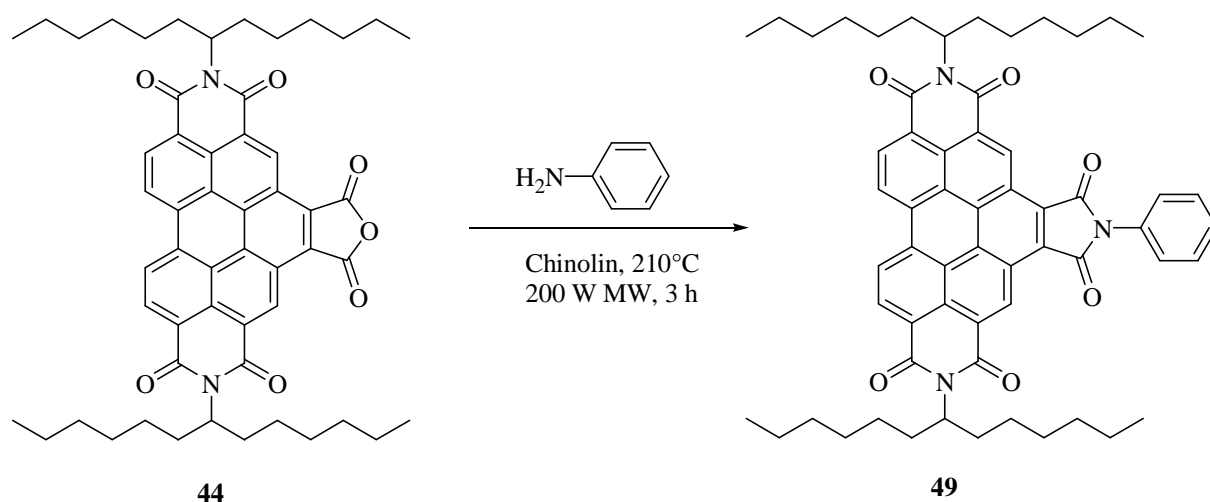


Abbildung 68: Synthese des Einzelchromophors 49.

Vom Benzoperylen-Derivat **49** konnten nach säulenchromatographischer Reinigung 93 % elementaranalysenreines Produkt isoliert werden. Das Absorptionsspektrum zeigt die typischen Banden der Benzoperylentrismide und einen Wert des molaren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 60000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ beim Absorptionsmaximum von 466.5 nm, welcher ebenfalls mit den Literatur bekannten Werten für Aryl-substituierte Benzoperylentrismide übereinstimmt. Die Fluoreszenzquantenausbeute des Einzelchromophors beträgt 4 %. Dieser im Vergleich zu **46** viel kleinere Wert deutet auf eine Fluoreszenzdeaktivierung durch einen SET-Mechanismus hin.⁶⁶ Zudem wurde eine strahlungslose Relaxation des Moleküls durch Rotation der Phenylgruppe, wie schon bei *M. Rauscher* beschrieben, in Betracht gezogen.⁶⁹

Die Fluoreszenzquantenausbeute des Perylenbisimid-Einzelchromophors **25** liegt nahe bei 100 %, was einen SET-Mechanismus ausschließt.

Das transiente Absorptionsspektrum von **48** ähnelt dem von **43** und die zeitliche Entwicklung der Signale deutete ebenfalls auf einen sehr schnellen Resonanz-Energie-Transfer hin. Der Energietransfer lief im Vergleich zu **43** jedoch deutlich schneller ab. Nach Auswertung aller Daten konnte die Zeitkonstante des Energietransfers auf $\tau_{\text{RET}} = 5.4 \text{ ps}$ bestimmt werden.

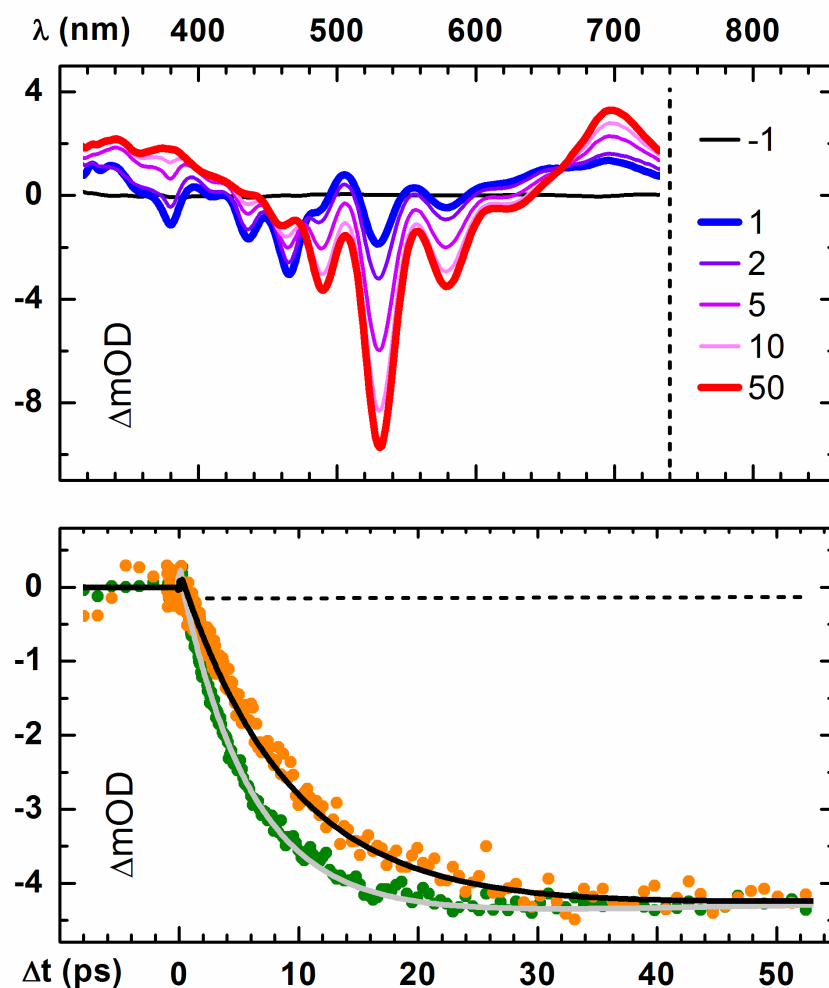


Abbildung 69: oben: Transientes Spektrum der Diade 48 in Chloroform. unten: Zeitliche Entwicklung der Absorptionsänderung von der Stimulierten Emission der Akzeptor-Chromophore von 48 (grüne Punkte, graue Linie) und 52 (orange Punkte, schwarze Linie) bei einer Anregung von 435 nm.

Dies bestätigt die Annahme, dass wie bei **43** schon beschrieben, in Lösung Schmetterlings-Schwingungen die Orthogonalität der Chromophore brechen. DFT-Rechnungen zeigten, dass sich die Geometrien der Diaden **43** und **48** in Bezug auf die energetisch günstigsten und favorisierten Anordnungen der Chromophore zueinander unterscheiden. So stehen die Ebenen der Chromophore in **48** fast orthogonal zueinander. Des Weiteren befähigt das Fehlen der Methylgruppen am Spacer-Element die Chromophore stärker auszulenken wie **43**, bei dem das Auslenken durch die vier Methylgruppen behindert ist. Dies hat zur Folge, dass die Überlappung der Dipole bei **48** besser und schneller ist als bei **43** und der Energieübertrag

schneller abläuft.

Im Bichromophor **45** konnten im transienten Absorptionsspektrum Signale gefunden werden, die ein klares Indiz für eine Fluoreszenzdeaktivierung des Benzoperylenchromophors über einen SET-Mechanismus durch die substituierte Phenyl-Einheit lieferten. Dies wird an den Signaturen des Benzoperylen-Donors im Bereich von 470 bis 510 nm deutlich. Nach 1 ps kann dort noch die ESA des Chromophors detektiert werden, während diese schon nach 5 ps dem Radikalanion der Benzoperylen-Einheit weicht. Weiterhin ist das Aufkommen der Bande bei 350 nm als eine CT-Komplex-Spezies des Aryl-Substituenten zu deuten. Die Zeitkonstante für den SET konnte auf etwa $\tau_{\text{SET}} = 4$ ps bestimmt werden.⁷⁰ Es hat somit ein Ladungstransfer stattgefunden, der ein Konkurrenz-Prozess zu FRET darstellt und die Quantenausbeute der Diade **45** dezimiert.

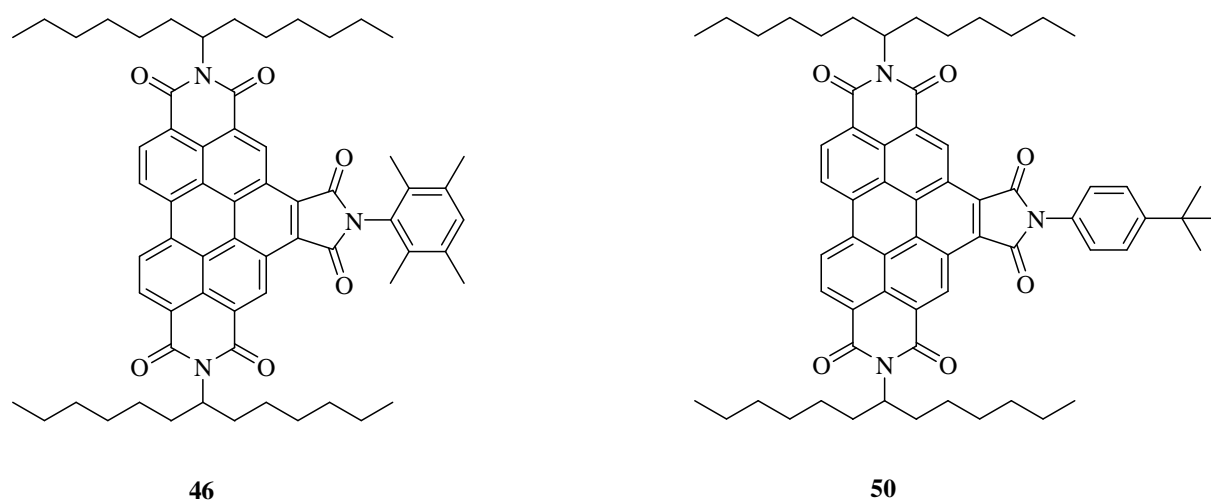


Abbildung 70: Strukturen der Benzoperylentrismide **46** und **50**.

Noch ausgeprägter ist dies am Beispiel der beiden Chromophore **46** und **50** zu beobachten. Während **46** mit etwa 30 Prozent Quantenausbeute fluoresziert, ist das Benzoperylentrismid **50**, das den Donor-Einzel-Chromophor zu **45** darstellt, vollständig fluoreszenzdeaktiviert. Wie schon bei Verbindung **45** beschrieben, weicht die ESA des Chromophors **50** seinem Radikalanion und einer Signatur im Bereich von 350 nm, wohingegen dies bei der ungequenchten Verbindung **46** nicht der Fall ist.

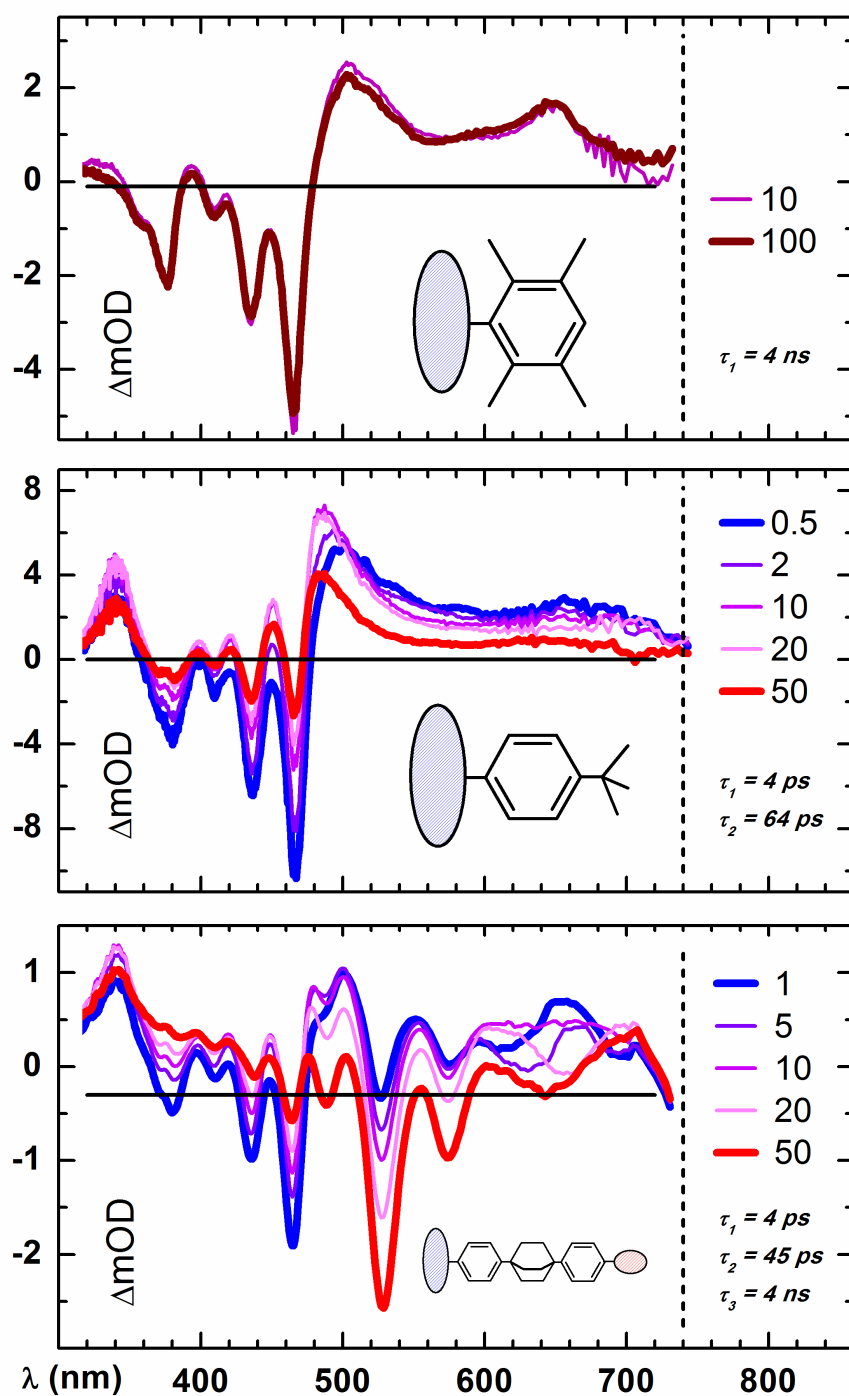


Abbildung 71: Transiente Spektren der Verbindungen 46, 50 und 45 (von oben nach unten) in Chloroform.

Der Einelektronentransfer im Bichromophor **45** läuft innerhalb 4 ps ab. Dies ist mehr als doppelt so schnell wie die Zeitkonstante $\tau_{\text{RET}} = 9.4 \text{ ps}$ für den Resonanz-Energie-Transfer in **43** und 1.4 ps schneller als in **48**. Dies würde eine deutliche Minderung der

Fluoreszenzquantenausbeute bei Anregung der Donor-Einheit zur Folge haben. Jedoch sind im transienten Spektrum von **48** keine Signale für einen SET zu erkennen. Durch die Imidgruppe des Akzeptors als Substituenten, wird der Phenyl-Einheit Elektronendichte entzogen und das HOMO des Spacer-Elements soweit abgesenkt, so dass kein SET-Prozess auf den Donor stattfinden kann.

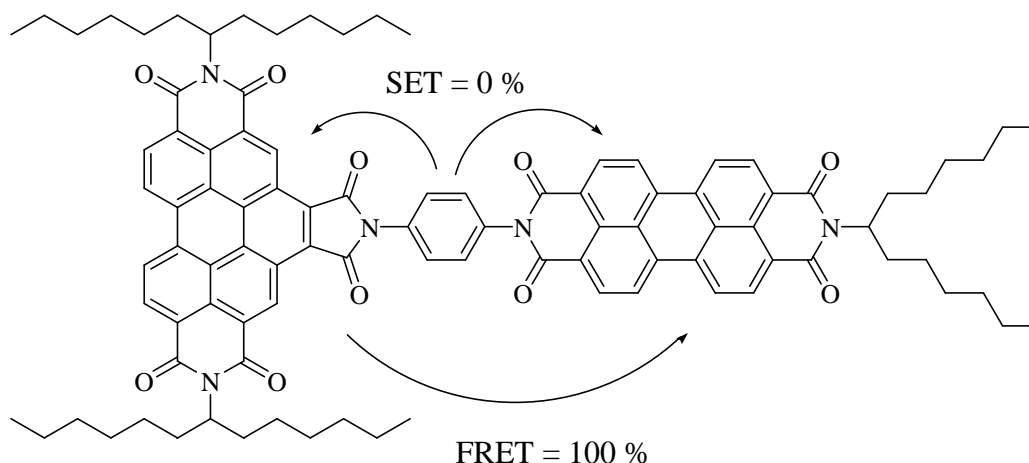


Abbildung 72: Energieübertragungsmechanismen in Diade **48**.

Um weitere Einblicke über die Abhängigkeit der Zeitkonstante von der Geometrie der Donor- und Akzeptor-Chromophore zueinander zu erhalten und die oben erwogenen Annahmen zu bestätigend, wurde ein Benzoperylen-Perylen-Bichromophor mit einer ähnlich steifen Spacer-Einheit synthetisiert. Hierfür wurde ein 2,5-Dimethylphenyl-Spacer gewählt. Der Abstand der Chromophore und die Orthogonalität bleiben dabei erhalten.

Dabei wurde, wie schon bei der Darstellung von **47** beschrieben, ein reaktives Perylenbisimid mit einer freien Aminogruppe aus **S-13-MIMA** (**6**) und einem Überschuss an 2,5-Dimethylphenyl-1,4-diamin in einer Kondensationsreaktion erzeugt. Das so erhaltene *N*-(4-Amino-2,5-dimethylphenyl)-*N*-(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**51**) wird in einer weiteren Kondensationsreaktion mit **S-13-Benzoperylen** (**44**) zum gewünschten Bichromophor **52** umgesetzt. Es konnten 44 % der Zielverbindung elementaranalysenrein erhalten werden. Massenspektrometrische (FAB) und NMR-spektroskopische Untersuchungen lieferten eindeutige Befunde für die Struktur von **52**. Im ^1H -NMR-Spektrum sind neben den

chromophorspezifischen Signalen im hohen Feld die beiden aromatisch gebundenen Methyl-Gruppen des 2,5-Dimethylphenyl-Spacers als je ein Singulett-Sinal bei 2.29 und 2.41 ppm erkennbar. Im tiefen Feld sind die aromatischen Protonen der Spacer-Einheit jeweils als Singulett-Signale bei 7.59 und 7.52 ein deutliches Indiz für die erfolgreiche Verknüpfung der Chromophore.

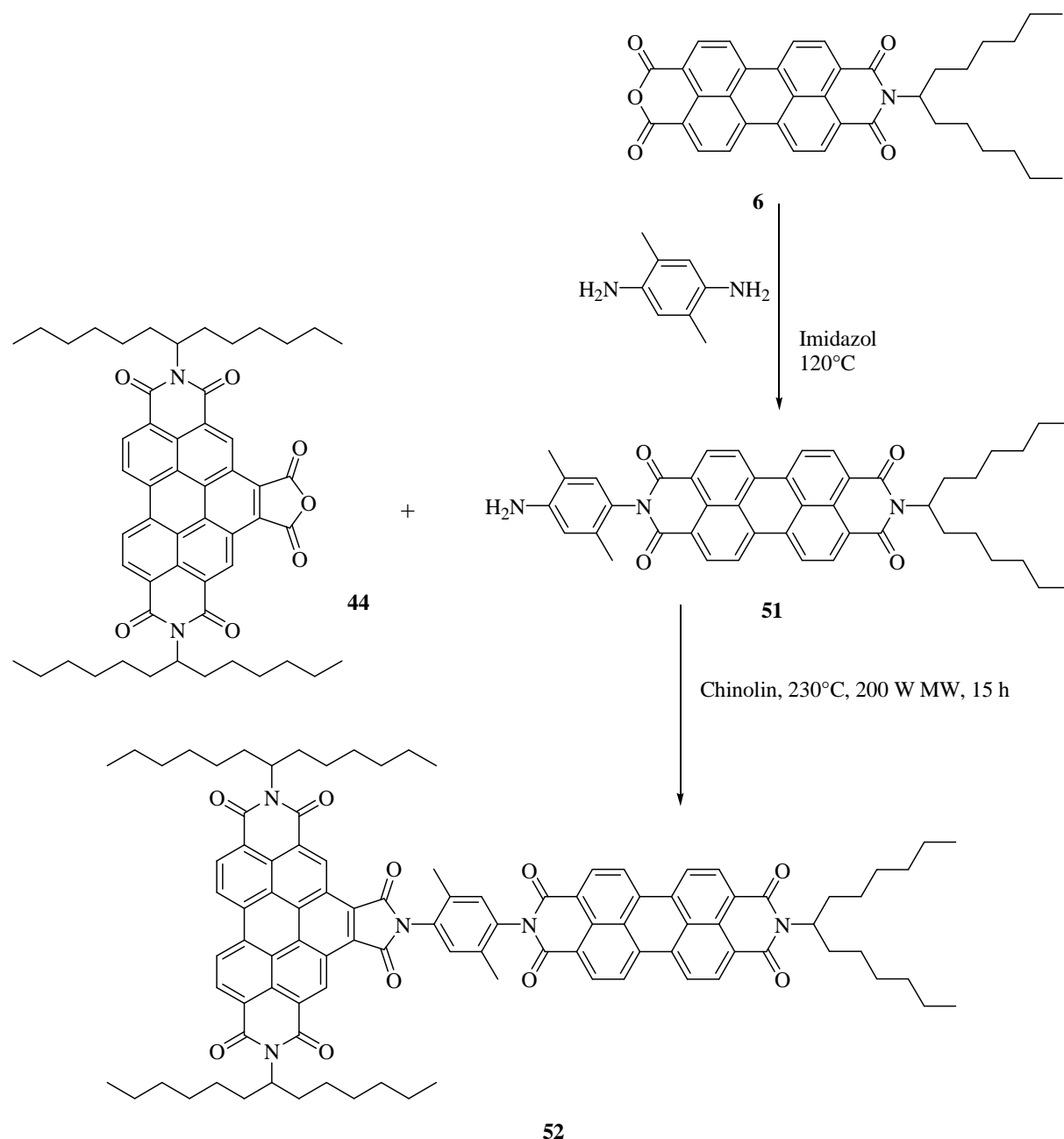


Abbildung 73: Synthese des Bichromophors 52.

Das Absorptionsspektrum von **52** zeigt eine additive Zusammensetzung der beiden

Einzelchromophore. Das Auftreten von Excitonen-Wechselwirkungen konnte hier wie auch bei **43** und **48** nicht vollständig ausgeschlossen werden, da die charakteristischen Schwingungsbanden zwar unverändert bleiben, jedoch der Wert des molaren Extinktionskoeffizients mit $\varepsilon = 94600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ am Absorptionsmaximum bei 527.4 nm, deutlich über dem des Einzelchromophors **54** liegt.

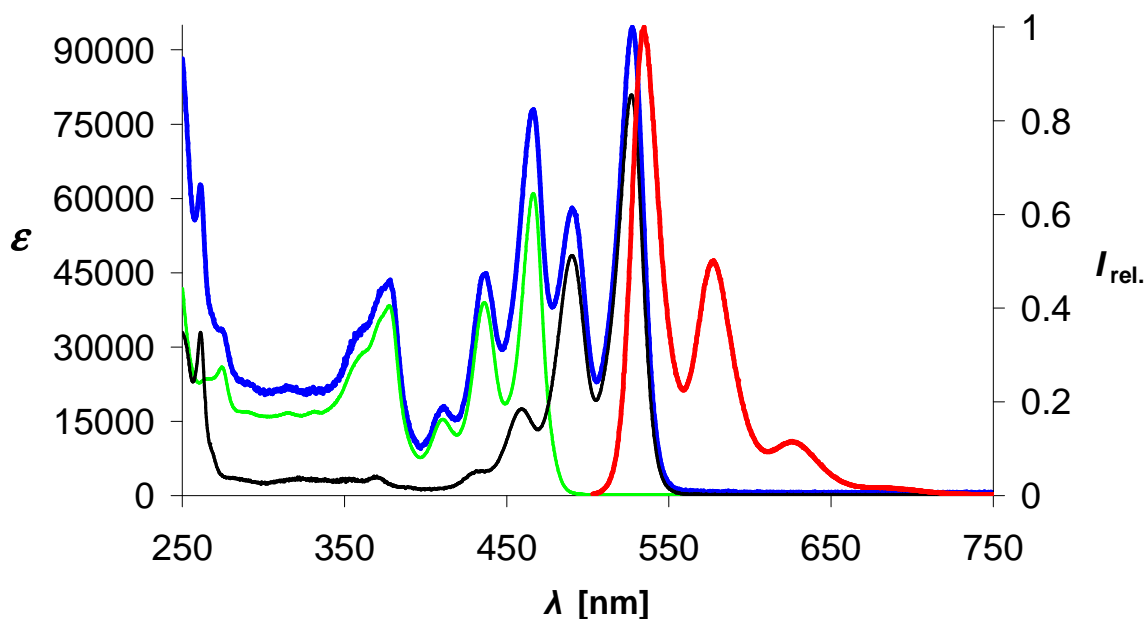


Abbildung 74: Absorptionsspektrum von **52** (blau) und zum Vergleich von **53** (grün) und **54** (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **52** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Das Fluoreszenzspektrum von **52** zeigte bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm die typischen Emissionsbanden des Perylenbisimids bei einer Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 %. Ein SET-Mechanismus von der Spacer-Einheit auf das Perylenbisimid konnte hiermit ausgeschlossen werden. Bei Anregung des Donors mit einer Wellenlänge von 436 nm, konnte im Fluoreszenzspektrum, wie auch bei **43** und **48**, nur Emission des Akzeptors detektiert werden und die Fluoreszenzquantenausbeute von **52** liegt ebenfalls nahe bei 100 %. Eine Fluoreszenzdeaktivierung des Donors durch die Rotation der Spacer-Einheit konnte durch die beiden Methylgruppen und den schnellen Resonanz-Energie-Transfer nicht stattfinden.

Um weitere Aussagen über die energetischen Prozesse treffen zu können, wurden ebenfalls

Derivate der Einzel-Chromophore synthetisiert und mit optischer Spektroskopie untersucht. Um den elektronischen Begebenheiten so nahe wie möglich zu kommen, wurde in beide Chromophore ein 2,5-Dimethylphenyl-Rest eingeführt. Die beiden Einzelchromophore konnten durch Kondensationsreaktionen von 2,5-Dimethylanilin mit **S-13-MIMA** (**6**) und **S-13-Benzoperylen** (**44**) in Chinolin dargestellt werden.

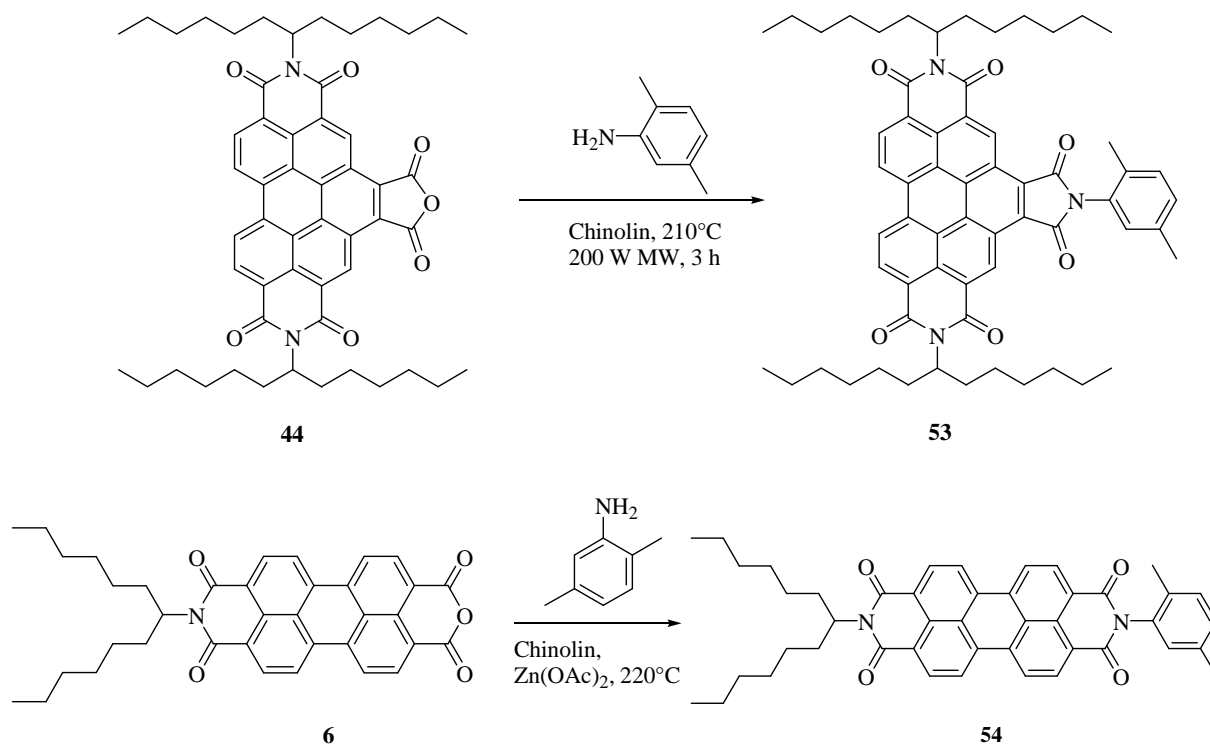


Abbildung 75: Synthese der Einzelchromophore **53** und **54**.

Vom Benzoperylen-Derivat **53** konnten nach säulenchromatographischer Reinigung 86 % des Produkts elementaranalysenrein isoliert werden. Das Absorptionsspektrum zeigte die typischen Banden der Benzoperylentrismide und wies beim Absorptionsmaximum von 466.5 nm einen Wert des molaren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 61000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf, was mit den Literatur bekannten Werten für Aryl-substituierte Benzoperylentrismide übereinstimmt. Die Fluoreszenzquantenausbeute des Einzelchromophors betrug 22 %. Dieser im Vergleich zu **46** etwas kleinere Wert deutet auf eine Fluoreszenzdeaktivierung durch einen SET-Mechanismus, oder eine strahlungslose Relaxation des Moleküls durch Rotation des Aryl-Substituenten hin. Bei Letzterem ist die Rotation durch die *ortho*-Methylgruppe im Vergleich zu **49** deutlich gehindert, woraus nur eine geringe Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute im Vergleich zu

46 resultiert.

Das Perylenbisimid **54** konnte mit 89 % Ausbeute elementaranalysenrein erhalten werden. Die Struktur konnte *via* Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden. Das Absorptionsspektrum zeigt die typischen Perylenbisimid-Banden. Der molare Extinktionskoeffizienten beträgt $\varepsilon = 80900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei einer Wellenlänge von 526.8 nm. Das Fluoreszenzspektrum zeigt die charakteristischen Emissionsbanden der Perylenbisimide. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindung beträgt nahezu 100 % bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm.

Das transiente Absorptionsspektrum von **52** ähnelte dem von **43** und die zeitliche Entwicklung der Signale deutete wie bei **43** und **48** auf einen sehr schnellen Resonanz-Energie-Transfer hin (siehe **Abbildung 69**). Die Zeitkonstante ist mit $\tau_{\text{RET}} = 9.2 \text{ ps}$ äusserst nahe am Wert von **43** ($\tau_{\text{RET}} = 9.4 \text{ ps}$) gelegen. Dies bestätigt die Annahme, dass wie bei **43** und **48** schon beschrieben, in Lösung Schmetterlings-Schwingungen die Orthogonalität der Chromophore brechen, das Auslenken aber durch die Methylgruppen am Spacer-Fragment wie bei **43** etwas gehindert ist. Dies wurde auch durch DFT-Rechnungen bestätigt, welche zeigten, dass sich die Geometrien der Diaden **43** und **52** in Bezug auf die energetisch günstigsten und favorisierten Anordnungen der Chromophore zueinander kaum unterscheiden. Dadurch konnten bei **52** und **43** fast identische Zeitkonstanten gemessen werden.

Die Förster-Theorie kann als vereinfachtes Modell der Energie-Übertragung in multichromophoren Systemen betrachtet werden. Für eine detaillierte Beschreibung des photophysikalischen Prozesses müssen jedoch die Topologien der Übergangs-Zustandsdichten und die Molekülschwingungen mit einbezogen werden

2.5.2.4 Untersuchung von hetero-bichromophoren Farbsystemen mit minimalem Überlappungsintegral

In diesem Abschnitt sollte der Einfluss des Überlappungsintegrals J_{DA} auf die FRET-Geschwindigkeit untersucht werden. In den vorhergehenden Beispielen **43**, **48** und **52** wurden

bichromophore Systeme mit optimalem Überlappungsbereich vom Fluoreszenzspektrum des Benzoperylentrissimid-Donors und dem Absorptionsspektrum des Perylenbisimid-Akzeptors behandelt. Um eine bichromophore Verbindung mit möglichst geringem Überlappungsinterval zu erzeugen sollte zum einen ein Akzeptor-Farbsystem mit möglichst bathochromer Absorption, zum anderen ein Donor-Chromophor mit möglichst hypsochromer Fluoreszenz gewählt werden.

Als Akzeptor erschien das Terrylenbisimid wegen seiner sehr schwachen Absorption im kurzwellig sichtbaren Bereich, jedoch äußerst starken Absorption in der langwelligen Region des sichtbaren Spektrums und einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute von etwa 94 % als geeignete. Die Wellenlängen des Fluoreszenzlichts reichen zudem bis an die Auflösungsgrenze des Fluoreszenzspektrometers zwischen 850 und 900 nm. Somit wäre ein noch weiter bathochrom verschobener Chromophor, wie z.B. Quaterrylenbisimid nicht optimal für die Messung der Quantenausbeute und somit zur Bestimmung der FRET-Rate.

Als hypsochrom fluoreszierender Donor-Chromophor wurde ein von *S. Zimdars*⁷¹ aus der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Paul Knochel* entwickeltes Phenyl-Benzoxadiazol (**55**) gewählt, das eine bemerkenswert hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 26 % aufweist.

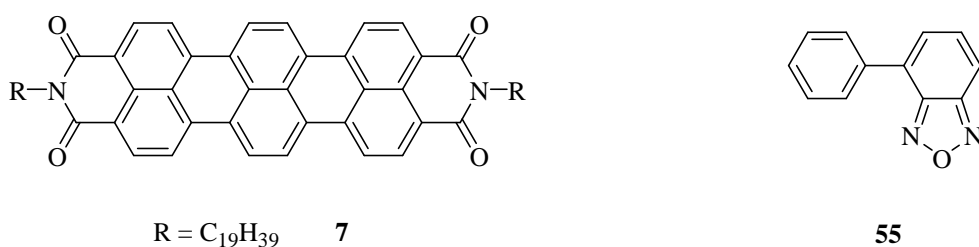


Abbildung 76: Strukturen der Chromophore 7 und 55.

Die Verbindung **55** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit 69 % elementaranalysenrein erhalten werden. Das Absorptionsspektrum zeigt eine Bande mit einer maximalen molaren Extinktion von $\varepsilon = 8400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei einer Wellenlänge von 341.8 nm. Die Substanz weist im Fluoreszenzspektrum bei dieser Anregungswellenlänge ein Maximum bei 438.3 nm und damit einen extrem hohen Stokes-Shift von fast 100 nm auf.

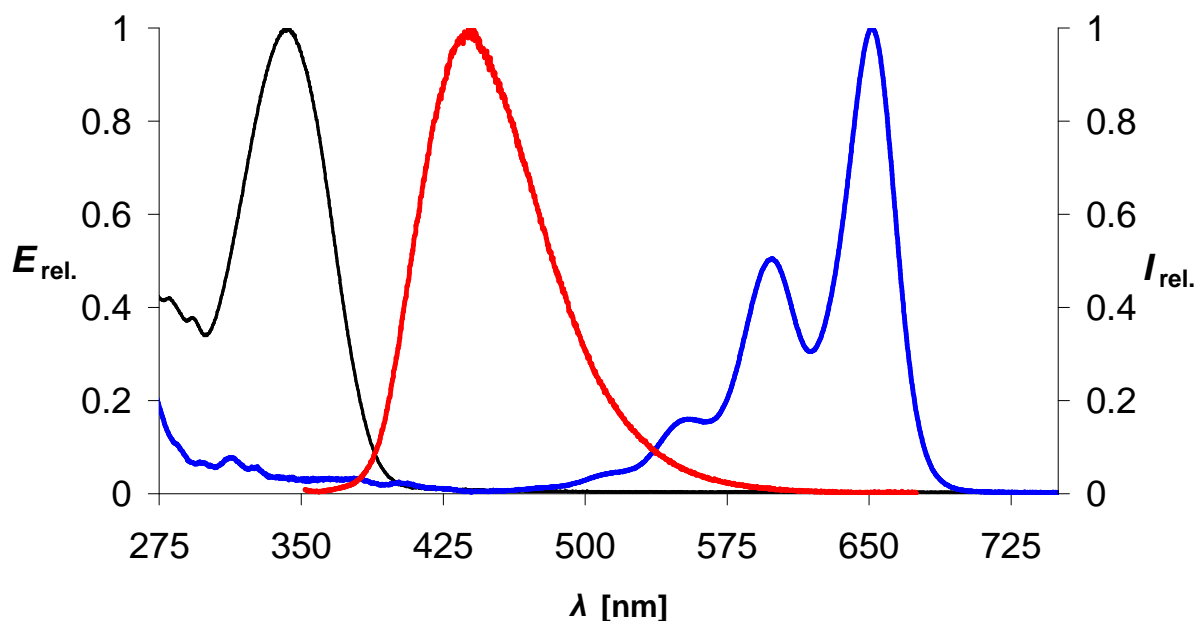


Abbildung 77: Absorptionsspektrum von **7** (blau) und **55** (schwarz) (beide linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **55** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 345 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Die Fluoreszenzlebenszeit der Verbindung **55** in Chloroform bei einer Anregungswellenlänge von 341 nm wurde auf 2.30 ns bestimmt.^{xxiii} Bei Betrachtung der optischen Spektren der Einzelchromophore von **7** und **55** in **Abbildung 77** wird deutlich, dass der Terrylenbisimid-Akzeptor-Chromophor im Bereich der Fluoreszenz des Donors nur äußerst gering absorbiert und die Überlappung der beiden Spektren minimal ist. Bei Anregung des Donors sollte somit laut **Gleichung 2** die Geschwindigkeitskonstante k_{FRET} klein sein und somit die Effizienz des Resonanten Energietransfers ebenfalls gering ausfallen.

Die kovalente Verknüpfung der Chromophore konnte durch Synthese des Amino-Derivats **56** und anschließender Kondensationsreaktion mit **S-19-Terrylen-MIMA (39)** in Chinolin mit Zinkacetat als Katalysator bewerkstelligt werden.

^{xxiii} Messungen der Fluoreszenzlebenszeit wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Bräuchle von F. Feil durchgeführt.

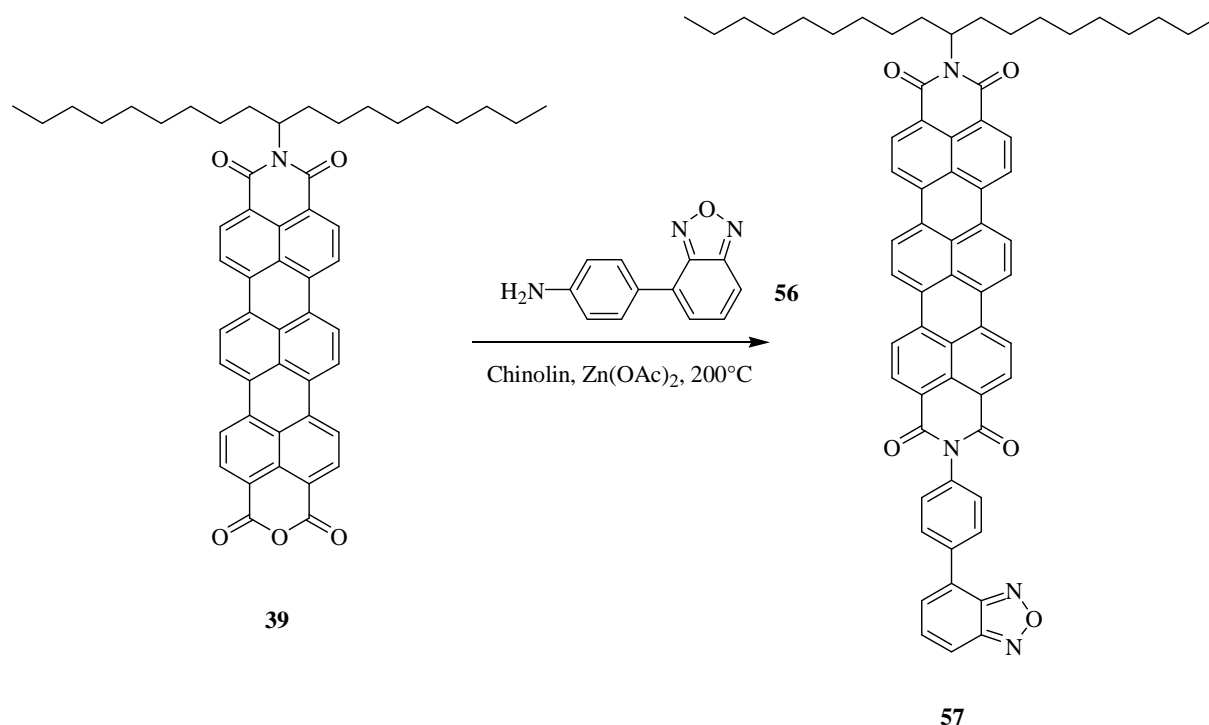


Abbildung 78: Synthese des Bichromophors 57.

Es konnten 37 % der gewünschten Verbindung spektroskopisch rein erhalten werden.

Der *sek*-Alkyl-Rest sorgte für eine ausreichend gute Löslichkeit im Solvens Chloroform. Somit war eine säulenchromatographische Reinigung problemlos durchführbar. Das ^1H -NMR-Spektrum musste jedoch, wegen nicht ausreichender Löslichkeit in CDCl_3 bei Raumtemperatur, in deuteriertem Tetrachlormethan bei einer Temperatur von 105°C aufgenommen werden, um eindeutige und scharfe Signale erhalten zu können. Deutlich sind die zwei dem Benzoxadiazol näher stehenden Protonen des Phenylrings zu erkennen, die durch die Nähe zum Stickstoff-Atom des Heterocyclus deutlich entschirmt und dadurch tieffeldverschoben bei 8.26 ppm ein Dublett-Signal mit einer Kopplungskonstante von 8.3 Hz zeigen. Die beiden anderen Phenyl-Protonen bilden zusammen mit dem Signal des Protons in 6-Position des Heterocyclus ein Multiplett von 7.63-7.58 ppm. Die übrigen zwei Protonen des Benzoxadiazol-Fragments bilden jeweils ein Dublett bei 7.91 ppm ($^3J = 9.0$ Hz, 7-Position) und 7.74 ($^3J = 6.8$ Hz, 5-Position).

Das Absorptionsspektrum von **57** zeigt die Summe der beiden Einzelchromophore, wobei das Terrylenbisimid durch die hohe molare Extinktion mit $\varepsilon = 139500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ am Maximum von 655.3 nm sehr dominant ist. Das Absorptionsmaximum ist um 3.5 nm im Vergleich zum **S 19-Terrylenbisimid (7)** ($\lambda_{\text{max}} = 651.8 \text{ nm}$) bathochrom verschoben.

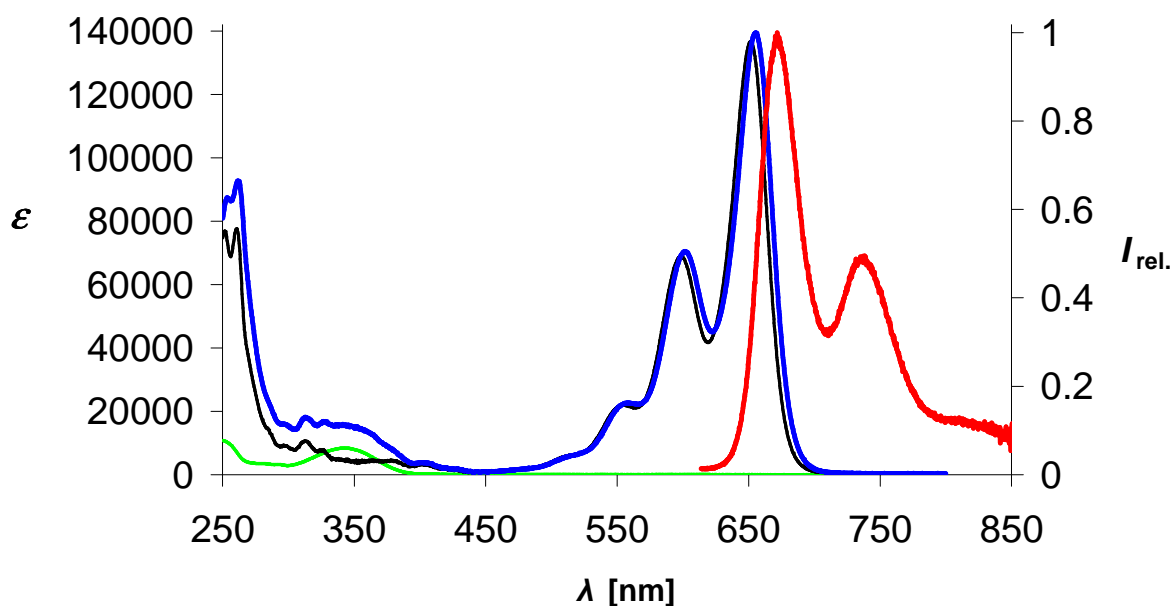


Abbildung 79: Absorptionsspektrum von 57 (blau) und zum Vergleich 7 (schwarz) und 55 (grün) (beide linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 57 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 602 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Im Fluoreszenzspektrum sind Emissionsbanden des Terrylenbisimids bei 671.8 und 738.0 nm zu sehen. Diese sind mit **7** verglichen um 6 nm leicht bathochrom verschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 90 % bei Anregung des Akzeptorchromophors mit einer Wellenlänge von 602 nm und entspricht somit in etwa dem Wert von **7** (94 %). Die leichte Verringerung kann mit einem SET-Mechanismus des aromatischen Substituenten auf das Terrylenbisimid begründet werden. Dafür spricht auch eine kürzere Fluoreszenzlebenszeit der Diade, die bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm 4.0 ns beträgt und somit etwas kürzer als die der Substanz **7** mit 4.6 ns ist. Die Verkürzung kommt wohl durch die Konkurrenz der beiden Prozesse zustande (siehe dazu auch **Kapitel 2.3**) und ist in Arbeiten von *H. Langhals* und *L. Flamigni et al.* bereits beschrieben worden.^{41, 42}

Bei Anregung des Donors mit einer Wellenlänge von 350 nm konnte keine Fluoreszenz des Donors detektiert werden. Dagegen wurde eine intensive Emission des Akzeptors beobachtet, die mit 67 % bemessen werden konnte. Dieser unerwartet hohe Wert kann auf einen sehr schnellen und effizienten Resonanz-Energie-Transfer von der Phenylbenzoxadiazol-Einheit auf den Terrylenchromophor zurückgeführt werden. Der geringere Wert der Quantenausbeute bei

niedrigerer Anregungswellenlänge kann mit einer möglichen strahlungslosen Deaktivierung, zum Beispiel durch Rotation des Donors, oder einem SET-Mechanismus als Konkurrenzprozess erklärt werden. Für letzteres spräche die etwas kürzere Fluoreszenzlebenszeit von etwa 2.7 ns bei einer Anregungswellenlänge von 341 nm.

Transiente Messungen zeigten, dass ein Energietransfer erfolgt. Dieser hat eine Zeitkonstante von etwa 200 ps. Das Überlappungsintegral von 0.146×10^{-4} cm ist 20 mal kleiner als bei Verbindung **43** (0.295×10^{-3} cm), woraus sich nach **Gleichung 6** eine experimentelle elektronische Kopplungskonstante von 15 cm^{-1} ergibt. Diese ist mit der Konstante von 17.5 cm^{-1} bei Verbindung **43** vergleichbar, was darauf hindeutet, dass Verbindung **57** sich gemäß der Försterregel verhält und die geringen Zustandsdichten, die zum Überlappungsintegral beitragen, den Energietransfer ermöglichen.

2.5.2.5 Untersuchung eines hetero-bichromophoren Farbsystemen mit minimalem Überlappungsintegral und orthogonal angeordneten Übergangsdipolmomenten

Im Weiteren sollte ein bichromophores Farbsystem synthetisiert und seine spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden, dessen Überlappungsintegral minimal und dessen Übergangsdipolmomente analog zu **43** senkrecht aufeinander stehen. Als Akzeptor-Chromophor wurde aufgrund seiner idealen optischen Eigenschaften wieder ein Terrylenbisimid gewählt. Als geeigneter Donorchromophor erschien das Benzoperylentrismid durch seine Eigenschaft, eine hohe FRET-Effizienz zu besitzen und über eine hohe molare Extinktion im kurzwelligen Bereich des UV/Vis-Spektrums zu verfügen. Wie in **Abbildung 80** ersichtlich wird, ist ausserdem nur ein äußerst kleiner Überlapp der Donor-Fluoreszenz mit der Akzeptor-Absorption gegeben.

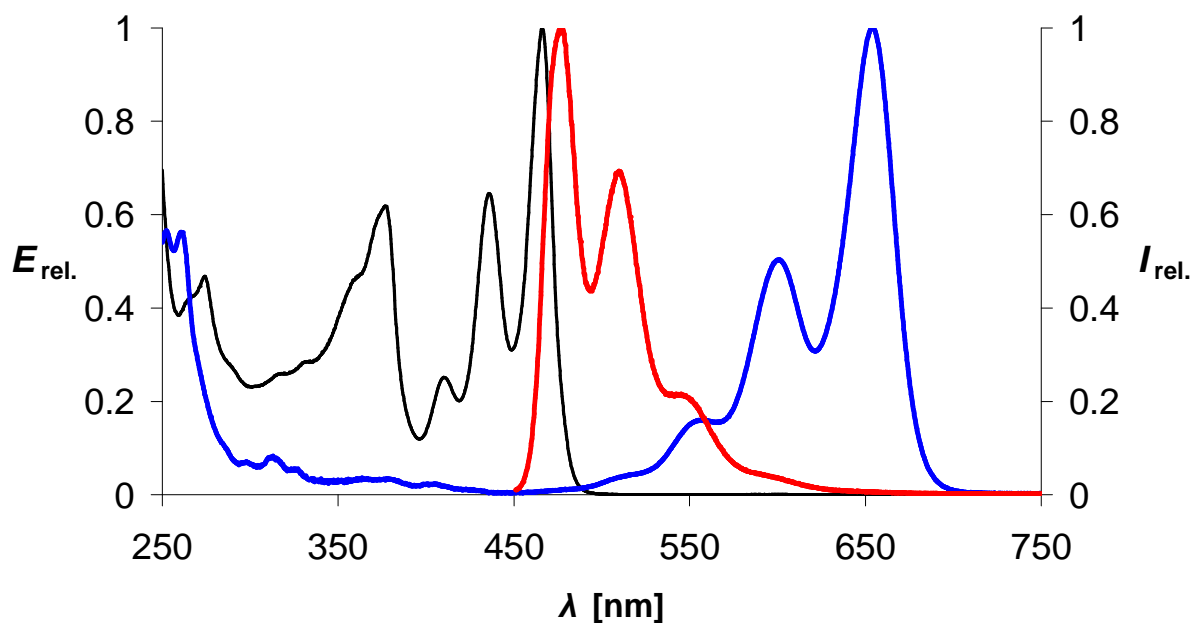


Abbildung 80: Absorptionsspektrum von 40 (blau) und 46 (schwarz) (beide linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 46 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Die Verknüpfung und gleichzeitig Separation der beiden Farbsysteme sollte mit dem bewährten Tetramethylphenyl-Spacer erfolgen, um so die Diade **58** erhalten zu können.

Als Synthese-Route wurden zwei Kondensationsreaktionen zur Diade **59** und eine anschließende Kreuzkupplung mit **20** mittels der *Sakamoto green route* gewählt.

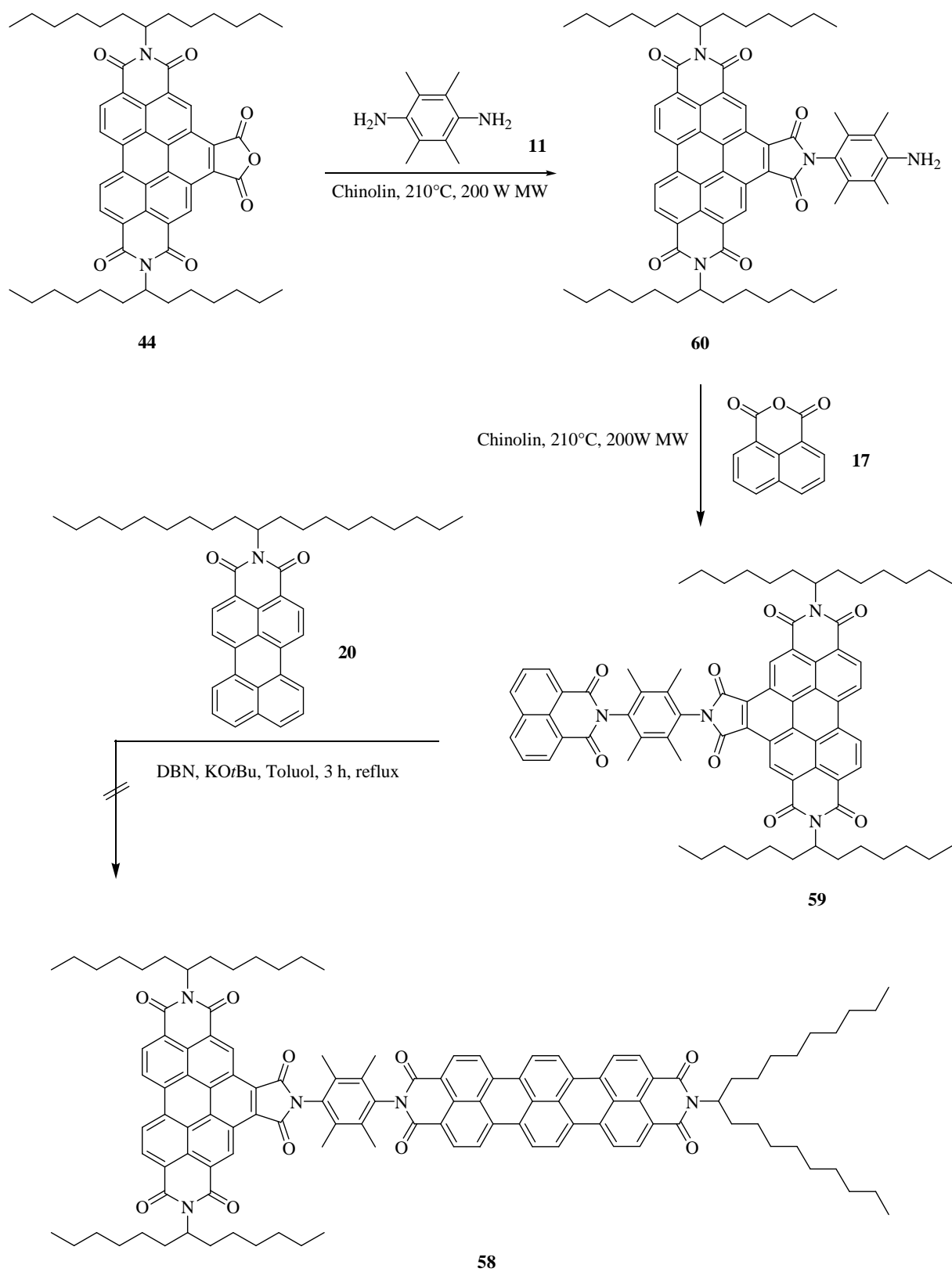


Abbildung 81: Syntheseroute 1 zur Darstellung des bichromophoren Farbsystems 58.

Für die Darstellung von **59** wurde **S-13-Benzoperylen (44)** mittels einer Kondensationsreaktion in Chinolin mit dem Diamin **11** und dem erhaltenen Chromophor **60** in einer weiteren Kondensationsreaktion mit Naphthalsäureanhydrid (**17**) in Chinolin/Zinkacetat zur gewünschten Kopplungskomponente **59** umgesetzt.

Verbindung **60** konnte in guter Ausbeute von 78 % elementaranalysenrein erhalten werden. Massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten die Struktur eindeutig belegen. Das ^1H -NMR-Spektrum von **60** zeigt neben den typischen Benzoperylentrismid-Signalen im hohen Feld bei 2.22 und 2.20 ppm Singulett-Signale der jeweils zwei chemisch äquivalenten Methylgruppen am Phenyl-Rest, wobei die etwas weiter tieffeld auftretenden, von den Imid-Sauerstoffen leicht entschirmt, näher am Chromophor stehen. Ein breites Signal bei 3.90 ppm weist auf die Existenz der freien Aminogruppe am Aromaten hin. Die Verbindung zeigte bei der UV/Vis-Analyse das typische Bandenspektrum der Benzoperylentrismide mit dem Maximum bei 466.0 nm. Die Fluoreszenz von **60** wurde durch einen SET-Mechanismus des Amino-Substituenten vollständig ausgelöscht.

Durch die weitere Umsetzung mit **17** konnte die Kopplungskomponente **59** mit 67 % elementaranalysenrein erhalten werden. Die Bildung der Zielstruktur konnte über ein Massenspektrum belegt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum beweist ebenfalls die Bildung von **59**, das neben den charakteristischen Signalen des Benzoperylentrismids im Aromatenbereich auch die Signale des Naphthalimids zeigt. Das Dublett-Signal bei 8.74 ppm mit einer Kopplungskonstante von 7.1 Hz wird von den beiden, den Imidsauerstoffen nächsten, und durch diese entschirmten, Protonen erzeugt, die zu den benachbarten *meta*-ständigen Protonen koppeln, welche ein Dublett von Dublett bei 7.88-7.85 ppm zeigen. Die beiden *peri*-H-Atome in 6- und 7-Position weisen ein gemeinsames Dublett bei 8.34 ppm mit einer Kopplungskonstante von 8.3 Hz auf. Im hohen Feld sind zwei Singulett-Signale bei 2.27 und 2.18 ppm sichtbar, die jeweils von zwei chemisch äquivalenten Methylgruppen erzeugt werden. Das Absorptionsspektrum von **59** weist im sichtbaren Bereich über 400 nm die drei charakteristischen Banden der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge bei 410.4, 436.2 nm und dem Maximum bei 466.4 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 60600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ auf. Im nahen UV-Bereich ist eine intensive Bande des $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang bei 377.0 nm erkennbar. Zu höheren Energien überlagern sich die Absorptionen der $S_0 \rightarrow S_n$ -Übergänge des Benzoperylentrismids mit der Absorption des Naphthalimids mit einem Extremum bei 354.6 nm. Bei 274.8 nm ist eine Bande des $S_0 \rightarrow S_3$ -Übergangs mit mäßiger Intensität zu sehen.

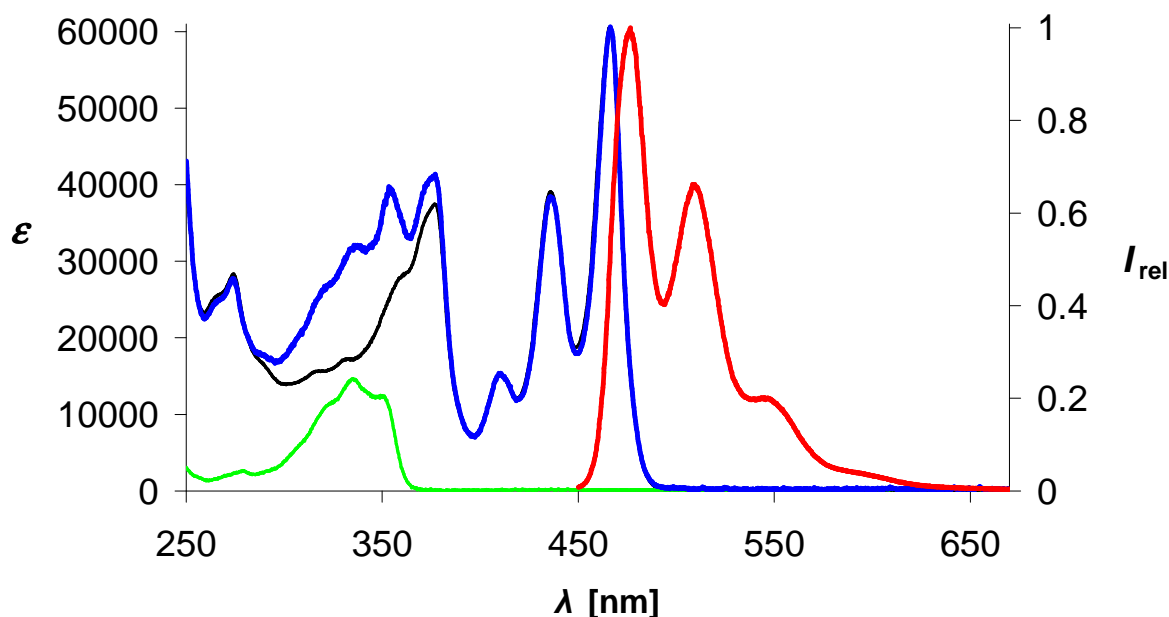


Abbildung 82: Absorptionsspektrum von **59** (blau) und zum Vergleich von **34** (grün) und **46** (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **59** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Das Emissionsspektrum zeigt sowohl bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm als auch bei 436 nm die beiden, für Benzoperylentrisimide typischen Banden bei 476.6 und 508.4 nm. Eine Eigenfluoreszenz bei Anregung des Naphthalimids ist nicht erkennbar. Dies bedeutet, dass ein schneller und effizienter Resonanz-Energie-Transfer vom Naphthalimid-Donor zum Benzoperylen-Akzeptor stattfindet. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei 436 nm Anregungswellenlänge beträgt 37 %.

Die abschließende Kopplung von **59** mit dem Perylenmonoimid **20** zum gewünschten Produkt **58** war nicht erfolgreich. Es konnte nach der Aufarbeitung weder **58** noch das Homokopplungsprodukt von **59**, sondern nur das Ausgangsmaterial **20** und ein unbekanntes Benzoperylenderivat erhalten werden. Möglicherweise ist das Fünfring-Imid labil gegenüber der starken Basenkombination KO t Bu/DBN oder das kopplungsfähige Naphthalimid-Fragment wurde über eine Verseifungsreaktion abgespalten.

Um dies experimentell abzusichern wurde ein Benzoperylentrisimid-Perylenmonoimid-Bichromophor (**61**) synthetisiert, der in einer *Sakamoto*-Reaktion mit Naphthalimid **14** zum

Zielmolekül **58** umgesetzt werden sollte.

Für den ersten Schritt sollte ausgehend von **1** in einer einstufigen Reaktion nach *H. Langhals u. L. Feiler*⁷² das *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**62**) dargestellt und anschließend über eine Verseifungsreaktion das Perylen-3,4-Monoanhydrid (**63**) erzeugt werden.

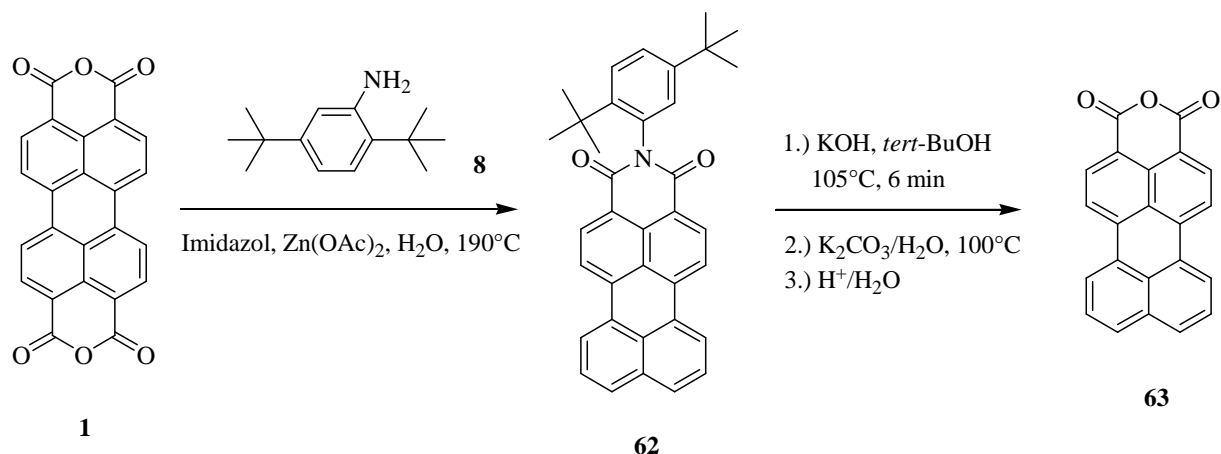


Abbildung 83: Darstellung von Perylen-3,4-monoanhydrid (**63**).

Die Darstellung des Perylenmonoimids **62** gelang durch eine Autoklavenreaktion in einem dickwandigen Reaktionsrohr mit Teflon-Schraubverschluss und Spezialdichtung (Seal Tube[®] der Fa. Ace Glass). Nach säulenchromatographischer Reinigung konnten 48 % von **62** erhalten werden. Die Umsetzung zum Perylenmonoanhydrid **63** erfolgte in einer Verseifungsreaktion mittels KOH (85 %) in *tert*-Butanol. Die Aufreinigung erfolgte in wässrig alkalischer Lösung, in der das Kaliumsalz von **63** in der Wärme löslich wird und beim Abkühlen ausfällt. Nach Ansäuern mit Essigsäure fiel das Pigment **63** aus und konnte sehr rein und in hoher Ausbeute von 85 % erhalten werden.

Im zweiten Schritt wurde **63** mit **60** in einer Kondensationreaktion in Chinolin/Zinkacetat zum kopplungsfähigen Bichromophor **61** umgesetzt.

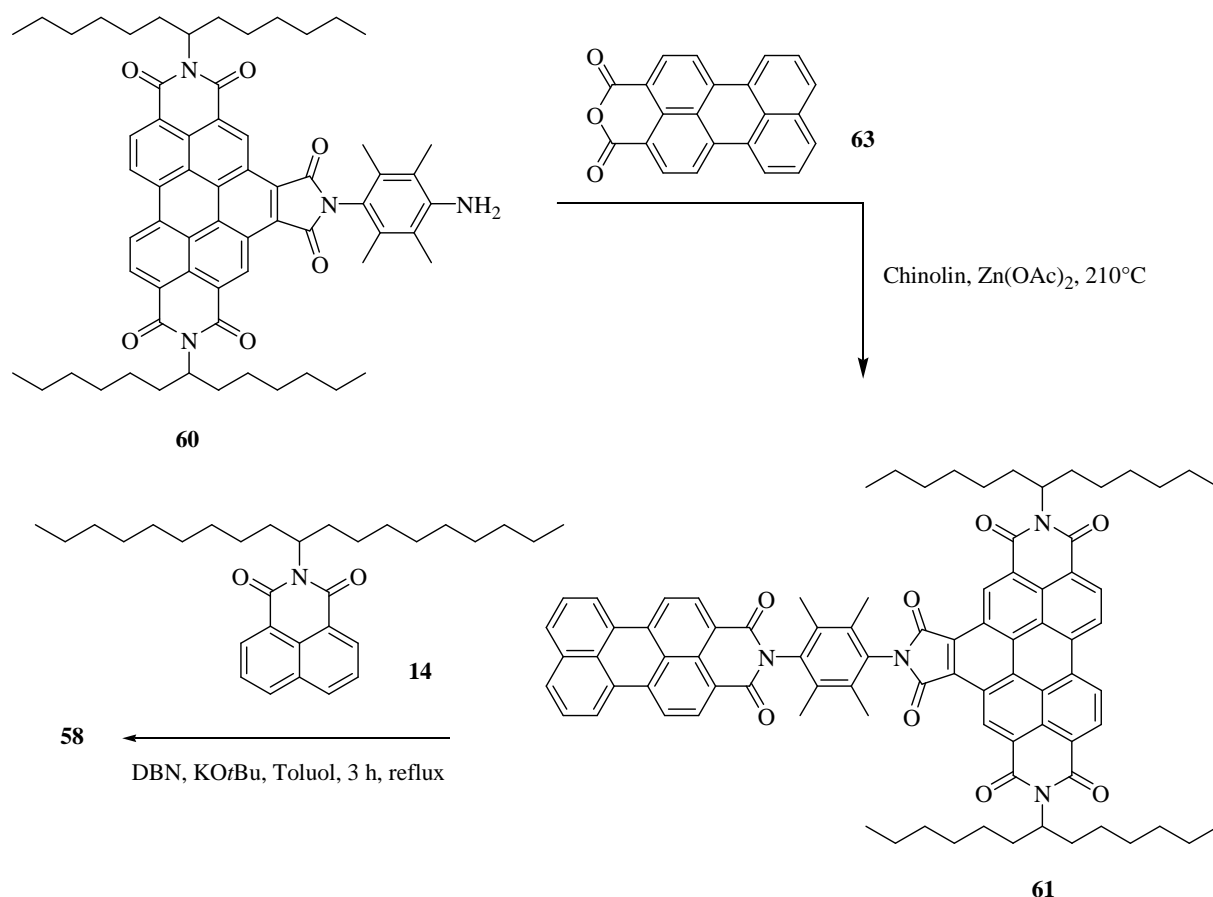


Abbildung 84: Syntheseroute 2 zur Darstellung des bichromophoren Farbsystems **58**.

Es konnten 21 % des gewünschten Produkts **61** spektroskopisch rein isoliert werden. Die erfolgreiche Bildung der Struktur konnte mit Hilfe der Massenspektrometrie (**FAB**) und der NMR-Spektroskopie bewiesen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind im aromatischen Bereich neben den charakteristischen Signalen der Benzoperylen-trisimide auch die Signale des Perylenimids zu sehen, das sich durch 4 Dublett-Signale bei 8.74, 8.53, 8.49 und 7.96 ppm und einem Dublett von Dublett bei 7.66 ppm auszeichnet. Im aliphatischen Bereich sind die jeweils zwei Methylgruppen als Singulett-Signale bei 2.28 und 2.20 ppm erkennbar.

Im Absorptionsspektrum wird deutlich, dass es sich aus der Summe der Absorptionen der Einzelchromophore zusammensetzt. Im hypsochromen Bereich des Spektrums sind die $S_0 \rightarrow S_{2,3}$ -Übergänge bei 264.4, 317.2 und 377.2 nm dominant. Im blauabsorbierenden Bereich sind die drei Schwingungsbanden der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge bei 410.1, 436.4 und dem Maximum 466.8 nm stark absorbierend. Im bathochromeren Bereich ist die Absorption des Perylenmonoimids mit einem Extremum bei 510.6 nm zu beobachten.

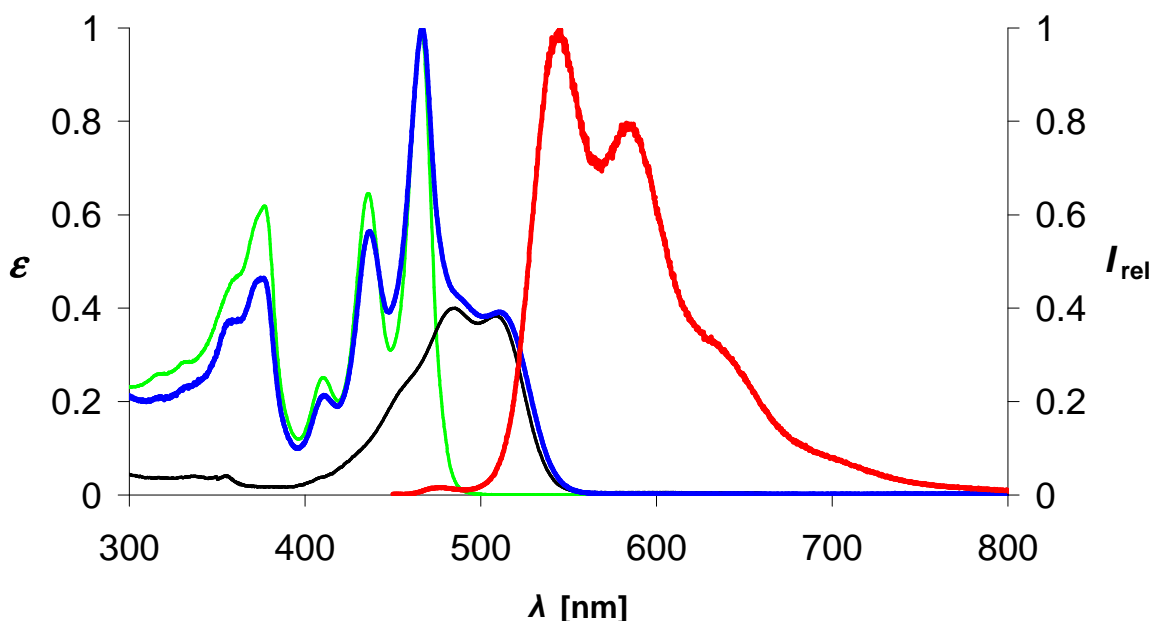


Abbildung 85: Absorptionsspektrum von **61** (blau) und zum Vergleich von **46** (grün) und **62** (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **61** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Im Fluoreszenzspektrum von **61** sind bei einer Anregungswellenlänge von 436 nm nur die Emissionsbanden des Perylenmonoimid-Chromophors bei 544.3 und 579.1 nm zu sehen, was auf einen schnellen und effizienten resonanten Energietransfer der Benzoperylentrisimid-Einheit zur Perylenmonoimid-Einheit schließen lässt. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **61** beträgt 68 % bei einer Anregungswellenlänge von 436 nm.

Die abschließende *Sakamoto*-Kopplung mit **14** zum gewünschten bichromophoren System **58** gelang, wie auch in der **Syntheseroute 1**, nicht. Auch hier fanden sich nur Zersetzungsprodukte des Benzoperylens sowie das Homokopplungsprodukt des Naphthalimids, **S-19** (**5**).

Durch die Labilität des Fünfring-Imids oder der leichten Abspaltbarkeit des Spacer-Fragments unter den gewählten Reaktionsbedingungen, sind für Benzoperylentrisimide keinerlei Kreuzkopplungsreaktionen nach der *Sakamoto*-Methode möglich.

Für die Darstellung des bichromophoren Farbsystems **58** musste demnach eine andere Strategie gewählt werden. Das **S-13-Benzoperylen** (**44**) sollte direkt mit der kopplungsfähigen Terrylenbisimid-Komponente **65** zur Zielsubstanz umgesetzt werden. Für die Darstellung des

funktionalisierten Terrylenbisimids wurde die Synthesemethode teilweise modifiziert, um anschließend durch die Umsetzung mit **14** das unsymmetrisch substituierte Terrylenbisimid **64** erhalten zu können.²³ Dieses ist, laut *S. Poxleitner*, durch den einseitig arylischen Rest, und dessen leichtere Abspaltbarkeit im Vergleich zum *sek*-Alkyl-Substituenten, gut und selektiv zum **S-19-Terrylen-MIMA (39)** verseifbar. Im Weiteren sollte **39** mit dem Diamin **11** zum funktionalisierten Terrylenbisimid **65** umgesetzt werden, das schließlich mit **44** zum gewünschten Bichromophor **58** umgesetzt werden könnte.

Die Synthese des Terrylenderivats **64** mittels *Sakamoto*-Kreuzkupplung lieferte nach säulenchromatographischer Reinigung nur 12 % des Produkts. Der Grund hierfür kann in der schlechteren Solvatisierbarkeit des Perylenmonoimids **62** in Toluol im Vergleich zu **20** gesucht werden. Durch die stark aggregierenden ausgedehnten Aromaten ist die Bildung des Radikalanions von **62** eingeschränkt. Der Kopplungspartner **14** reagiert somit größtenteils mit sich selbst. Die weitere Umsetzung zum **S-19-Terrylen-MIMA (39)** verlief mit 32 % Ausbeute nicht optimal.

Die Kombination dreier Faktoren könnte hier für die Dezimierung, der im Vergleich zur Verseifung von **S-19-Terrylenebisimid** (7) nur halb so großen Ausbeute geführt haben: Die

geringere Löslichkeit der unsymmetrisch substituierten Spezies **65** im Solvens *tert*-Butanol durch das Fehlen eines zweiten S-19-*sek*-Alkyl-Rests, die kürzere Reaktionszeit von nur 6 min und die Bildung zweier Verseifungsprodukte.

Die Darstellung von **39** über das symmetrisch Substituierte **S-19-Terrylenebisimid (7)** erfordert zwar zwei zusätzliche Stufen im Gesamt-Syntheseweg ausgehend von **1**, jedoch kann deutlich mehr Zielsubstanz erhalten werden, als bei dem kürzeren Reaktionsweg. (17 % vs. 2 % ausgehend von **1**).

Der letzte Syntheseschritt zur Kopplung der beiden Chromophore **44** und **65** erfolgte mittels einer Kondensationsreaktion in Chinolin. Der gewünschte Bichromophor **58** wurde mit 64 % Ausbeute elementaranalysenrein erhalten. Die erfolgreiche Bildung der Struktur wurde zudem über die massenspektrometrischen Methoden **MALDI** und **FAB** belegt, wobei bei Letzterer auch eine Hochauflösung des Molekülpeaks gelang. Weitere Beweise lieferten die NMR-Spektren. Im ^1H -NMR-Spektrum sind im tiefen Feld die typischen aromatischen Protonen beider Chromophore zu sehen. Zudem können die Protonen der beiden unterschiedlich stark verschobenen Methin-Gruppen detektiert werden, die als Multipllett-Signale bei 5.39-5.28 ppm bzw 5.26-5.19 ppm zu beobachten sind. Im hohen Feld sind die am Spacer-Fragment gebundenen Methylgruppen bei 2.30 und 2.22 ppm sichtbar. Das Spektrum des ^{13}C -NMRs zeigt zwei unterschiedliche Methin-Kohlenstoffe bei 55.3 und 55.7 ppm, sowie die Imid-C-Atome des Benzoperylens bei 167.0 und des Terrylens bei 163.1 ppm.

Das Absorptionsspektrum von **58** ist die Summe der Spektren der Einzelchromophore. Im hypsochromen Bereich dominieren die Absorptionsbanden des Benzoperylentrissimids bei 377.1, 410.2, 436.5 und 466.5 nm mit einer molaren Extinktion von $\varepsilon = 62300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei letzterer Wellenlänge, wohingegen im bathochromen Bereich bei 557.6, 601.1 und dem Maximum 654.5 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 143000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ die Signaturen des Terrylenebisimids stark dominant sind. Das Absorptionsmaximum ist im Vergleich zu **7** 2.5 nm bathochrom verschoben. Der etwas höhere Extinktionskoeffizient verglichen mit **40** ist auf einen deutlich ausgeprägten konstruktiven Antennen-Effekt, verursacht durch die Verlängerung des chromophoren Systems durch das Benzoperylen-Spacer-Fragment, zurückzuführen. Auch konstruktive excitonische Wechselwirkungen spielen hierbei womöglich eine Rolle.

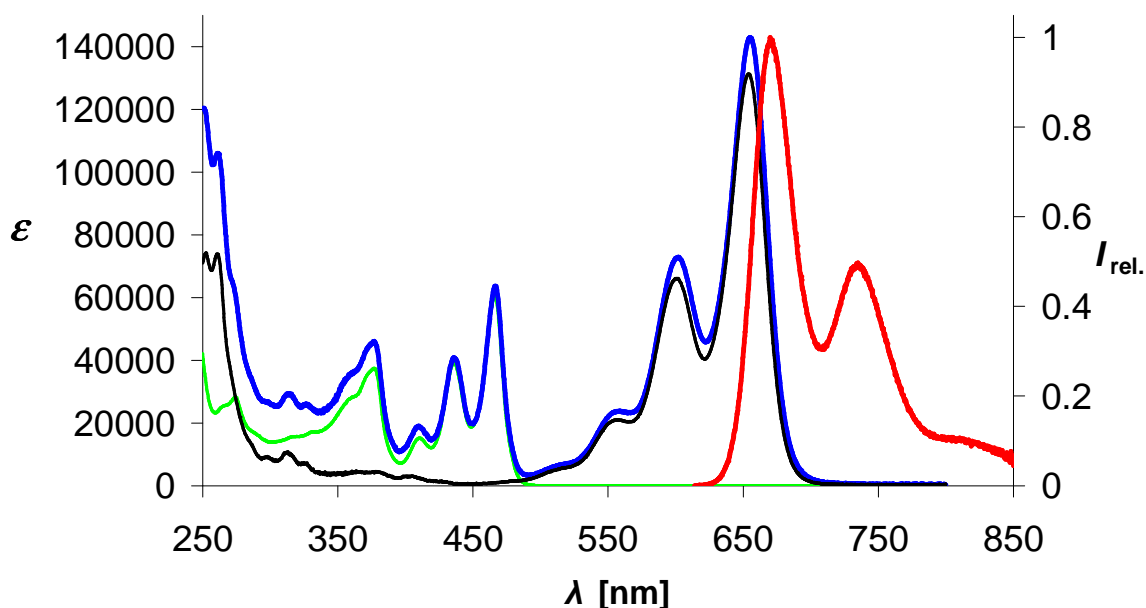


Abbildung 87: Absorptionsspektrum von **58** (blau) und zum Vergleich von **46** (grün) und **40** (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **58** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 601 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Das Emissionsspektrum von **58** zeigt bei einer Anregungswellenlänge von 601 nm Fluoreszenzbanden bei 669.9 und 734.7 nm, die somit zu denen von **7** etwa 3 nm bathochrom verschoben liegen. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **58** beträgt 91 % bei einer Anregungswellenlänge von 602 nm. Dies entspricht in etwa dem Wert des Fluoreszenzstandards **7**. Die geringe Minderung kann, wie bei Betrachtung der Einzelchromophore **40** und **46** bereits gezeigt wurde, nicht mit einem konkurrierenden SET-Mechanismus des Spacerfragments auf den Terrylenbisimid- oder Benzoperylentrisimid-Chromophor interpretiert werden, da dieser Effekt bei keinem der beiden Farbsysteme auftritt. Bei Anregung des Donors mit einer Wellenlänge von 437 nm konnte eine Fluoreszenzquantenausbeute von etwa 62 % gemessen werden. Der aufgrund des sehr geringen Überlappungsintegrals angenommene deutlich langsamere Resonanz-Energie-Transfer, verglichen mit **43**, steht wohl in starker Konkurrenz mit einer strahlungslosen Deaktivierung durch Rotations- und Schwingungsrelaxation des Donor-Chromophors.

Die Aufnahme eines transienten Absorptionsspektrums von **58** zeigte sehr ähnliche Signaturen wie bei Verbindung **43**. Das verschwindende Grundzustandsausbleichen des Benzoperylen-

Donors und das Aufkommen des Terrylen-Akzeptor-GSB mit der Zeit, sind deutliche Zeichen für einen Energietransfer. Im Nahen Infrarot sind die Signaturen der ESA zu sehen.

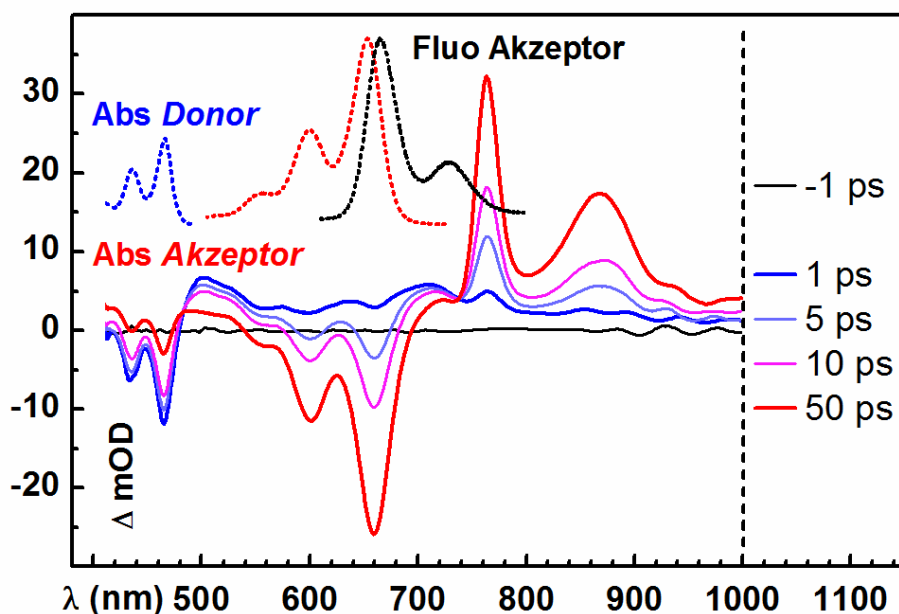


Abbildung 88: Transientes Absorptionsspektrum des Modellsystems 58 in Chloroform. Darüberstehend zum Vergleich die Absorptionsspektren der Einzelchromophore 40 und 46, sowie das Fluoreszenzspektrum der Terryleneinheit 40 in Chloroform.

Damit sich das Weißlicht bis in den NIR Bereich erstreckt, wurde ein CaF_2 Kristalls mit 1200 nm geseedet. Das erzeugte Kontinuum reichte so von 400 bis 1200 nm.

Das Überlappungsintegral von Donor-Fluoreszenz und Akzeptor-Absorption beträgt etwa $0.211 \times 10^{-4} \text{ cm}$, und ist damit 14 mal kleiner als bei Verbindung **43**. Der Energieübertrag findet jedoch mit einer Zeitkonstante von $\tau_{\text{RET}} = 16 \text{ ps}$ statt. Da der Energieübertrag, wie auch bei den Verbindungen **43**, **48** und **52** trotz formal orthogonaler Orientierung der Donor-Akzeptor Übergangsdipolmomente erfolgt, ermöglichen wohl auch bei dieser Verbindung niederfrequente Normalmoden den Energietransfer. Die geometrische und elektronische Struktur von **58** lässt auf ähnliche Übergangsdipolmomente und somit auf eine ähnliche elektronische Kopplung schließen. Dies würde bedeuten, dass die Transferzeit von Verbindung **58** etwa 14 mal grösser sein müsste, als bei Verbindung **43**. Experimentell ist sie aber nur 1.7 mal so groß. Der Interchromophorabstand wird durch das verlängerte π -System im

Terrylenbisimid im Vergleich zu **43** etwas größer, was eine adäquate Verlangsamung der Transferzeit zur Folge haben könnte. Die Abhängigkeit der FRET-Rate vom Überlappungsintegral wäre in diesem Falle vernachlässigbar klein.

2.5.2.6 Minimierung des spektralen Überlappungsintegrals eines bichromophoren Farbsystems durch Rotverschiebung des Akzeptors

Das Ziel sollte nun die Darstellung eines bichromophoren Farbsystems sein, dessen Akzeptor bathochromer absorbiert als das Terrylenbisimid. Unter Beibehaltung des Donor-Chromophors Benzoperylentrissimid wird die Absorptionslücke zwischen den Chromophoren größer und der spektrale Überlapp nimmt, verglichen mit Diade **58**, weiter ab. Mit Hilfe der transienten Absorptionsspektroskopie sollte ermittelt werden, wie sich die Zeitkonstante τ_{RET} des resonanten Energietransfers bei weiterer Verkleinerung des Überlappungsintegrals mit gleichbleibendem Abstand der Chromophormittelpunkte verhält. Durch die Einführung von elektronenschiebenden Resten am Terrylenbisimid-Kern sollte dessen Absorptionsspektrum zu längeren Wellenlängen verschoben werden. Dies konnte schon in einigen Arbeiten gezeigt werden.^{73,74} Hier wurden Terrylenbisimide zuerst bromiert und anschließend über nukleophile aromatische Substitutionsreaktionen in phenoxy-substituierte Derivate überführt. Dabei konnte eine Rotverschiebung von 12 nm erreicht werden.

Da die Bromierungsreaktion sehr unselektiv abläuft, werden viele verschiedene Derivate mit unterschiedlichem Bromierungsmuster erhalten.

Durch die Synthese eines symmetrisch substituierten Naphthalimids und Verwendung der *Sakamoto*-Kreuzkupplungsmethode soll die kernsubstituierte Terrylenbisimid-Spezies **66** mit klar definiertem Substitutionsmuster erzeugt werden. Das Naphthalimidderivat für die Kopplungsreaktion wurde in einer zweistufigen Synthese dargestellt. Ausgehend von 3,6-Dihydroxy-1,8-naphthalsäureanhydrid (**67**) wurden nach einer etwas modifizierten literaturbekannten Synthese-Route⁷⁵ die Hydroxygruppen durch Deprotonierung und anschließender S_N2 -Reaktion mit 1-Bromnonan alkyliert. Die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen konnten die Struktur der entstandenen Verbindung **68** deutlich belegen.

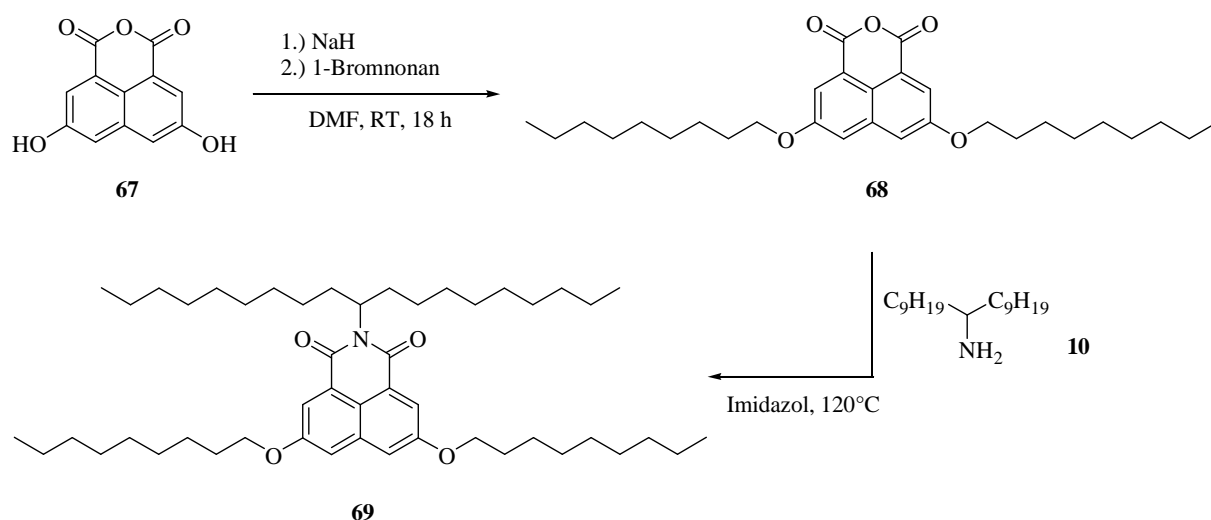


Abbildung 89: Synthese des substituierten Naphthalimidderivats **69**.

Danach wurde in einer Kondensationsreaktion mit dem **S-19-Amin** (**10**) in Imidazol die gewünschte Kopplungskomponente **69** synthetisiert. Das leicht gelbliche Öl konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit 24 % Ausbeute (ausgehend von **67**) elementaranalysenrein erhalten werden. Die Struktur des gewünschten Produkts wurde mit Hilfe der Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen.

Das Absorptionsspektrum der Verbindung zeigt eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 39 nm verglichen mit dem unsubstituierten Derivat **14**.

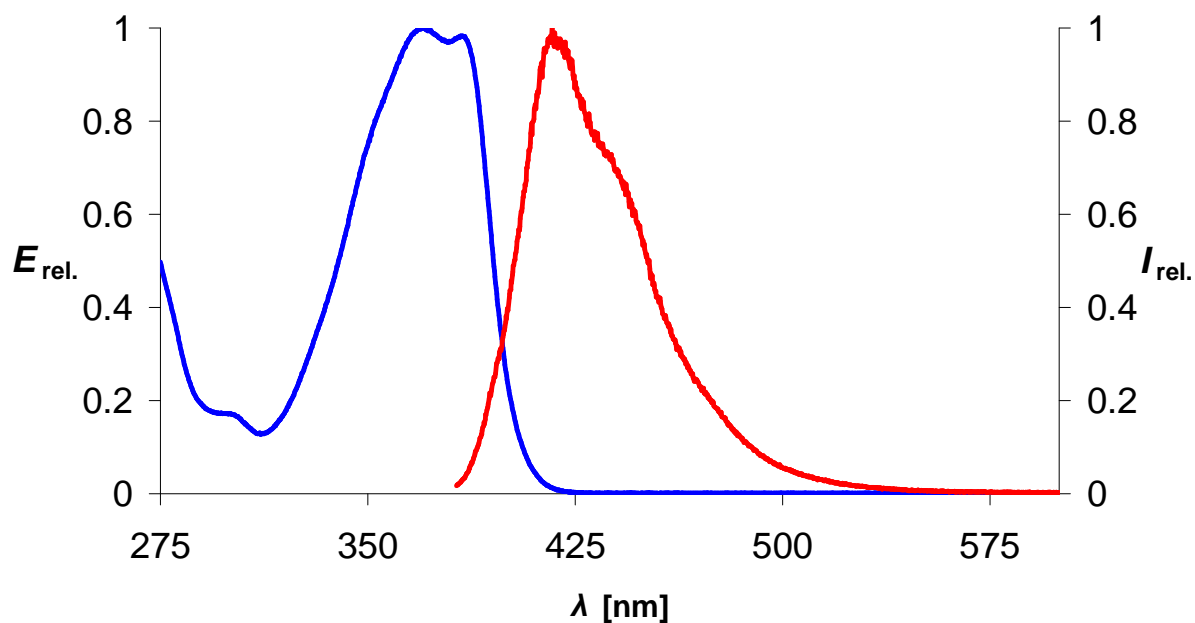


Abbildung 90: Absorptionsspektrum von **69** (blau) (linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **69** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 369$ nm) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Das Fluoreszenzspektrum von **69** zeigt eine breite Emission bis über 500 nm mit einem Maximum bei 416.7 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindung **69** beträgt 27 %.

Die anschließende Kopplung mit **20** zum gewünschten kernsubstituierten Terrylen-Derivat war nicht erfolgreich.

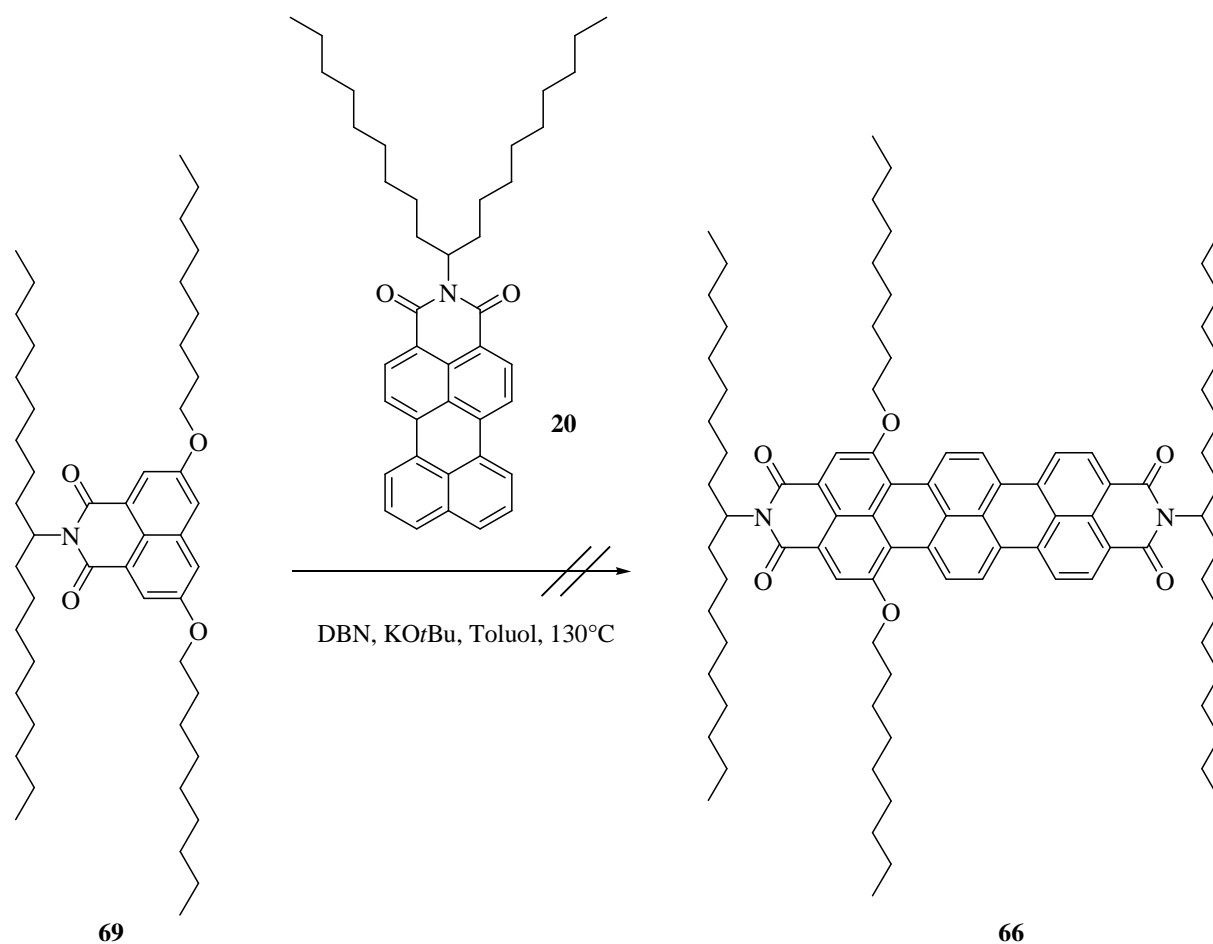


Abbildung 91: Syntheseversuch des symmetrisch kernsubstituierten Terrylenbisimids **66**.

Zwar wurde während der Reaktion das Radikalanion von **20** gebildet, was durch eine tiefe Blaufärbung visuell deutlich erkennbar war, jedoch gelang die weitere Umsetzung mit dem substituierten Naphthalimid **69** nicht. Auch ein Homokopplungsprodukt von **69** konnte nicht detektiert werden. Möglicherweise war durch den Elektronendruck der Alkoxy-Substituenten der Angriff eines Radikalanions von **20** thermodynamisch zu ungünstig.

2.6 Amorphe funktionale Fluoreszenzfarbstoffe auf Basis der Perylenbisimide

Als amorphes^{xxiv} Material werden feste Stoffe bezeichnet, die in ihrer Festkörperstruktur keinerlei Fernordnung besitzen, wie dies bei kristallinem Material der Fall ist, sondern nur über eine gewisse Nahordnung verfügen. Sie können somit, im Gegensatz zu Kristallen, keine ebenen Begrenzungsflächen oder Polyeder ausbilden, da ihnen der innere geordnete Aufbau fehlt. Als Beispiel wäre Siliziumdioxid zu nennen, das als Quarz eine kristalline, als Glas eine amorphe Struktur besitzt. Eine Unterscheidung von amorphen und kristallinen Körpern kann durch ihr Verhalten gegenüber Röntgenstrahlung erfolgen. Kristalle sind in der Lage Röntgenstrahlen zu beugen, wohingegen amorphe Festkörper diese Fähigkeit nicht besitzen.⁷⁶

Vor allem in opto-elektronischen Materialien, wie OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*) oder photovoltaischen Zellen auf organischer Basis werden immer leistungsfähigere organische Halbleiter-Elemente benötigt. Große Vorteile stellen die leichte Zugänglichkeit und einfache Verarbeitung der Materialien (vapor deposition, spin coating, versch. Drucktechniken, etc.) dar. Dabei kommen vorzugsweise amorphe Materialien – meist Polymere – zum Einsatz, die durch die bevorzugte Konformation des statistischen Knäuels keine kristallinen Strukturen ausbilden können. Dies hat den Vorteil, dass keine Korngrenzen zwischen Mikrokristalliten erreicht und ausgebildet werden, die als Ladungstransportfallen störend sind und Interferenzeffekte verursachen. Dies ist häufig bei dünnen polykristallinen Filmschichten der Fall. Opto-elektronische Materialien basieren oft auf ausgedehnten π -Systemen, mit polycyclischen und heterocyclischen Aromaten.⁷⁷ Durch ihre hohe thermische und optische Stabilität könnten Perylenfarbstoffe, daher die Entwicklung neuartiger leistungsfähiger Materialien bereichern. Durch das ausgedehnte aromatische System neigen die Perylenfarbstoffe jedoch sehr stark zu Aggregation und somit zur Ausbildung von kristallinen Bereichen, was für derartig technische Anwendungen einen erheblichen Nachteil darstellt.

In diesem Abschnitt der Arbeit sollten amorphe, Licht absorbierende Farbsysteme entwickelt, und deren optischen Eigenschaften untersucht werden.

^{xxiv} Amorph: *griech.*: „ohne Gestalt“

2.6.1 9,9'-Spirobifluoren-funktionalisierte Perylenfarbstoffe

Gomberg und *Clarkson* beschrieben 1930 zum ersten Mal die Synthese von 9,9'-Spirobifluoren (**70**). Diese Modellsubstanz – auch teilweise modifiziert – ist ein Grundbaustein, der gut für den Aufbau von organischen Halbleiterschichten geeignet ist.^{77,78} Sie wird verwendet, um zwei oder mehrere π -Systeme mit gleichen oder unterschiedlichen Funktionen miteinander über ein sp^3 -hybridisiertes Atom zu verknüpfen. Dadurch kann die morphologische Stabilität von Materialien mit niedrigem Molekulargewicht erhöht werden. Durch den hohen sterischen Anspruch der sperrigen Struktur werden Aggregationen weitgehend verhindert und die Löslichkeit dadurch deutlich erhöht.⁷⁷

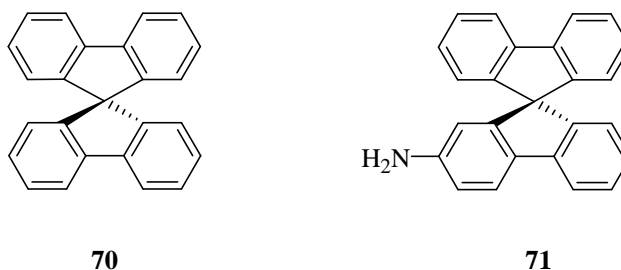


Abbildung 92: Struktur des 9,9'-Spirobifluoren (**70**) (links) und dem 9,9'-Spirobifluoren-2-amin (**71**) (rechts).

Durch die Verknüpfung der 9,9'-Spirobifluoren-Einheit mit Perylenfarbstoffen sollten Funtionalmaterialien geschaffen werden, die für mögliche Anwendungen im optoelektronischen Bereich verwendet werden können.

Durch die Bereitstellung der Substanz 9,9'-Spirobifluoren-2-amin (**71**) durch die Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. Josef Salbeck* (Universität Kassel) war es möglich über Kondensationsreaktionen mit Säureanhydriden der Perylenderivate Spirobifluoren-funktionalisierte Farbsysteme darzustellen und auf ihre optischen und morphologischen Eigenschaften zu untersuchen.

Zuerst sollte das symmetrisch substituierte Terrylenbisimid **72** über eine *Sakamoto*-Kreuzkupplung von Naphthalimid-Derivat **73** und Perylenmonoimid **74** synthetisiert werden.

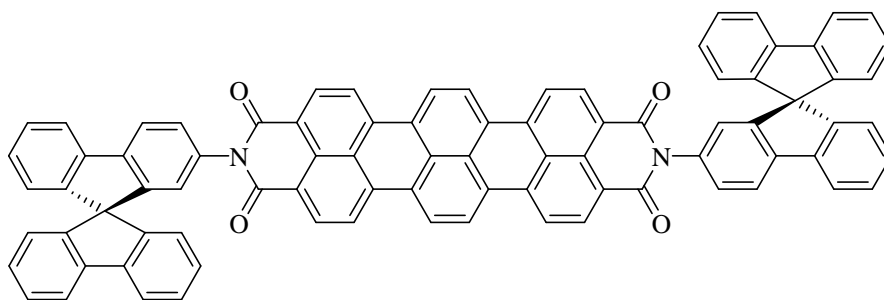


Abbildung 93: Struktur des symmetrisch substituierten Terrylenbisimids **72**.

Die Kopplungskomponenten waren durch Kondensationsreaktionen von **17** und **63** mit dem Amin **71** in Chinolin/Zinkacetat gut zugänglich.

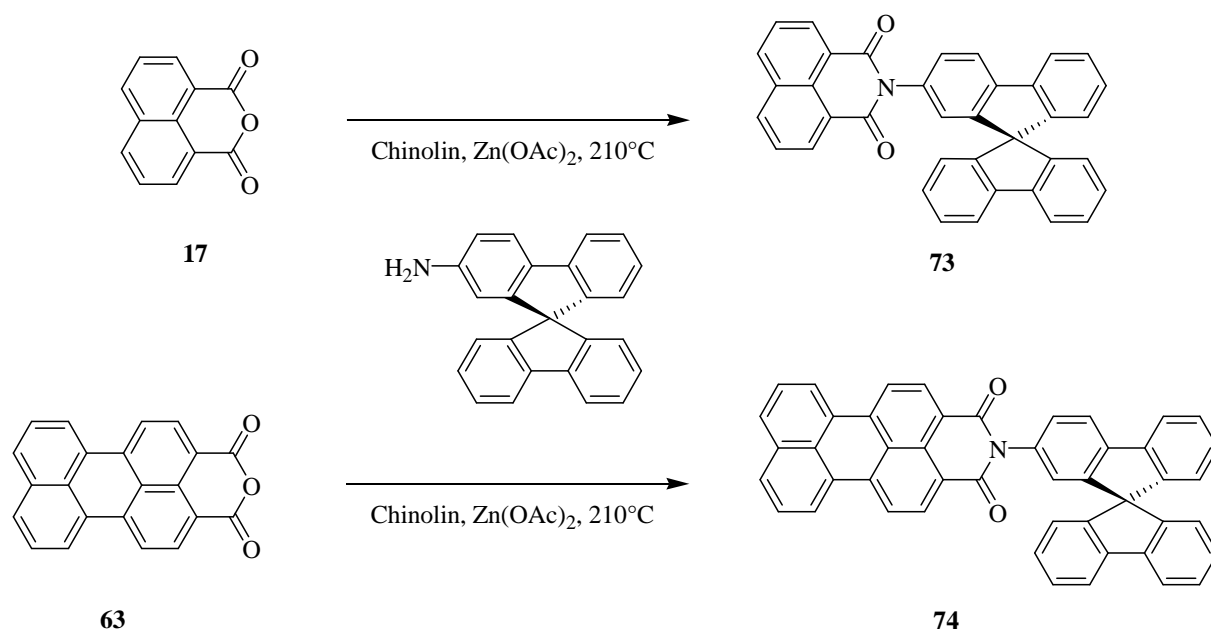


Abbildung 94: Synthese der Kopplungskomponenten **73** und **74**.

Das Naphthalimid **72** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 85 % erhalten. Die massenspektrometrische Untersuchung konnte die Bildung des Produkts anhand des Molekülpeaks belegen. Auch die NMR-Spektroskopie erbrachte den Beweis der Strukturbildung von **72**. Im ^1H -NMR konnten sowohl die drei charakteristischen Signale des Naphthalimids mit zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 8.53 und 8.20 ppm

und einem Dublett von Dublett-Signal bei 7.72 ppm, als auch die zahlreichen aromatischen Signale des Spirobifluoren detektiert werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lieferte das quartäre *spiro*-C-Atom ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 66.0 ppm und die quartären Imid-C-Atome ein Signal bei 164.1 ppm, die für die gewünschte Produktbildung sprechen.

Das Absorptionsspektrum von **73** zeigt im bathochromen Bereich die Banden des Naphthalimids bei 350.2 und dem Maximum bei 335.4 nm. Das Spektrum weist jedoch im Vergleich zur Verbindung **34** eine starke Absorption des Spirobifluorens im hypsochromen Bereich unter 320 nm auf. Die Fluoreszenz des Naphthalimids wird, wohl bedingt durch einen SET-Mechanismus, vollständig gelöscht.^{58,57}

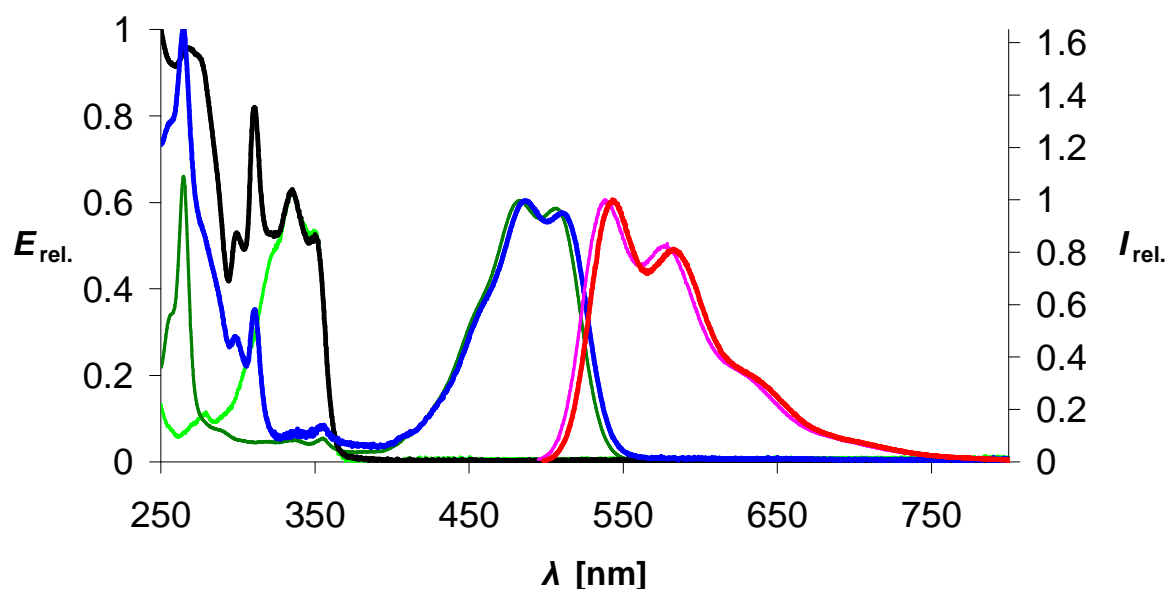


Abbildung 95: Absorptionsspektren von **74** (blau) und **73** (schwarz) sowie Fluoreszenzspektrum von **74** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 486 \text{ nm}$); zum Vergleich die Absorptionsspektren von **34** (hellgrün) und **20** (grün) sowie das Fluoreszenzspektrum von **20** (rosa, $\lambda_{\text{exc}} = 486 \text{ nm}$).

Das Perylenmonoimid **74** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 65 % erhalten werden. Mit Hilfe der Massenspektrometrie konnte die Bildung des Produkts anhand des Molekülpeaks belegt werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung erbrachte ebenfalls den Beweis der Strukturbildung von **74**. Im ^1H -NMR konnten sowohl die fünf charakteristischen Signale des Perylenmonoimids mit vier Dublett-Signalen bei einer

chemischen Verschiebung von 8.53, 8.44, 8.40 und 7.90 ppm und einem Dublett von Dublett bei 7.63 ppm auszeichnet, als auch die zahlreichen aromatischen Signale des Spirobifluorens detektiert werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lieferte das quartäre *spiro*-C-Atom ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 66.0 ppm und die quartären Imid-C-Atome ein Signal bei 164.1 ppm, die für die gewünschte Produktbildung sprechen.

Das Absorptionsspektrum von **74** zeigt im bathochromen Bereich eine verglichen mit dem Perylenmonoimid mit aliphatischem Rest **20** um 3.5 nm rotverschobene Absorption bei 486.2 nm. Das Spektrum ist jedoch wie auch bei **73** geprägt von der starken Absorption des Spirobifluorens im hypsochromen Bereich unter 320 nm. Das Fluoreszenzspektrum zeigt am Maximum eine zu **20** um 5 nm bathochrom verschobene Emissionsbande bei 542.9 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 73 % bei einer Anregungswellenlänge von 486 nm.

Beide Substanzen (**73** und **74**) zeigten bei einer XRD-Messung^{xxv} eine deutlich kristalline Morphologie. Dies ist anhand der zahlreichen scharfen Reflexe erkennbar.

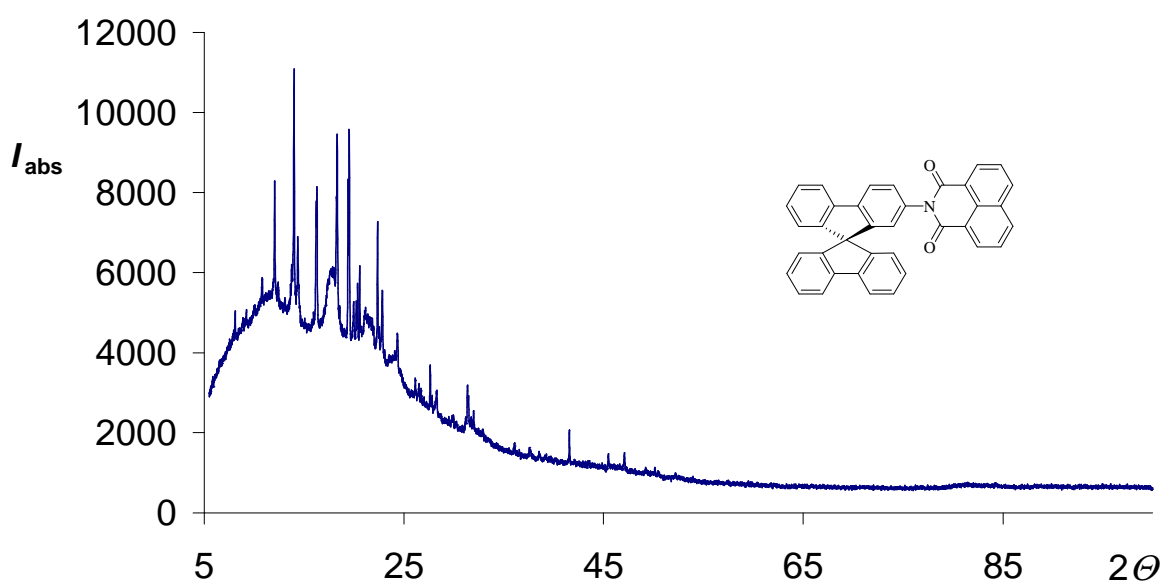


Abbildung 96: Röntgenpulverdiffraktogramm von **73**.

^{xxv} Die Aufnahme und Auswertung der XRDs wurde von Dr. Marianne Rotter (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Dirk Johrendt, LMU München) durchgeführt, der an dieser Stelle noch einmal herzlichst gedankt sei.

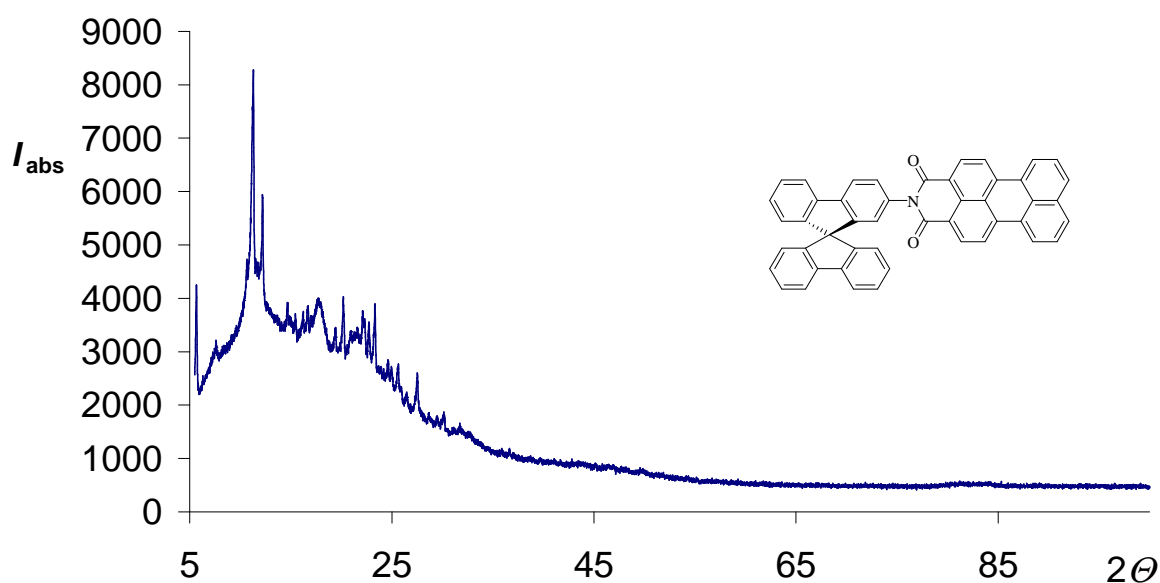


Abbildung 97: Röntgenpulverdiffraktogramm von **74**.

Die *Sakamoto*-Kreuzkupplung zum gewünschten Terrylenbisimid **72** war jedoch nicht erfolgreich. Die Bildung des Radikalanions von **74**, welches durch seine blaue Farbe deutlich sichtbar sein sollte, konnte optisch nicht wahrgenommen werden. Es konnten nach 3 h Reaktionszeit nur die Edukte und in geringen Mengen das durch Homokopplung von **73** gebildete, symmetrisch substituierte Perylenbisimid detektiert werden. Die Ursache hierfür liegt möglicherweise an der geringen Löslichkeit des Edukts **74** in Toluol. Auch durch Temperaturerhöhung in den höher siedenden Solvenses Mesitylen und Nitrobenzol konnte keine Produktbildung festgestellt werden.

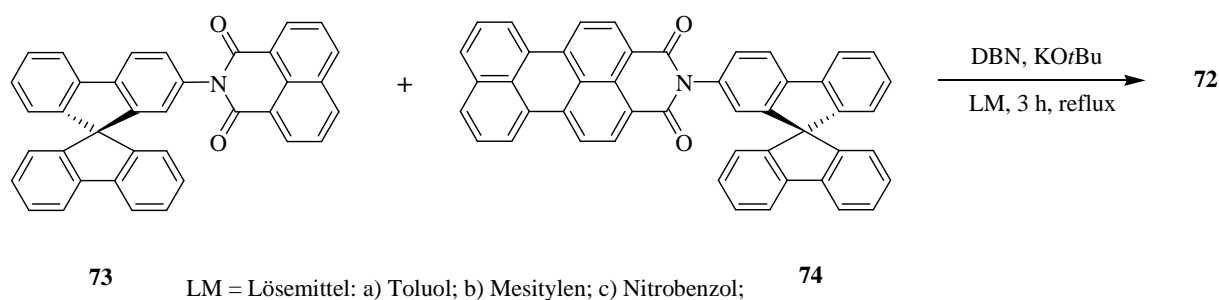


Abbildung 98: Syntheseversuch von Terrylenbisimid **72**.

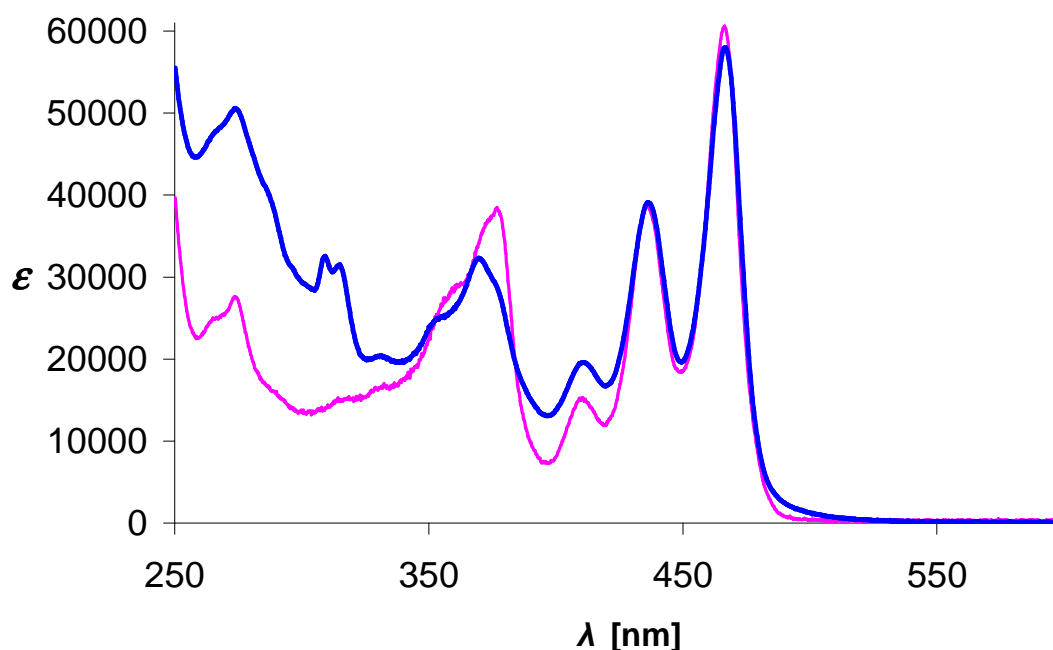


Abbildung 100: Absorptionsspektrum von 77 (blau); zum Vergleich: Absorptionsspektrum von 46 (rosa) in Chloroform.

Die Fluoreszenz von **77** ist fast vollständig ausgelöscht, was mit einer Quantenausbeute von weit unter einem Prozent deutlich wird. Dies kann durch einen Single Electron Transfer von der Spirobifluoren-Einheit auf die Benzoperylentrissimid-Einheit erklärt werden. Es handelt sich hierbei klar um **Substituenten-Typ 2** (2.3 Kapitel 2.3, Abbildung 33).

Die Aufnahme eines Röntgenpulverdiffraktogramms zeigt, dass die Substanz viele scharfe Reflexe erzeugt und daher wie **73** und **74** von kristalliner Morphologie ist.

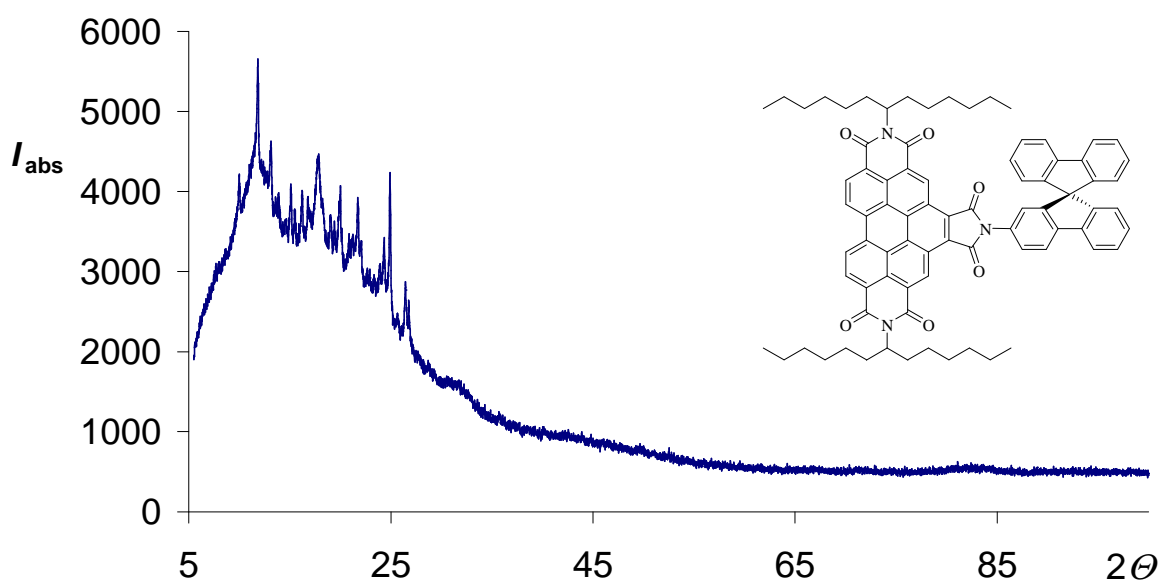
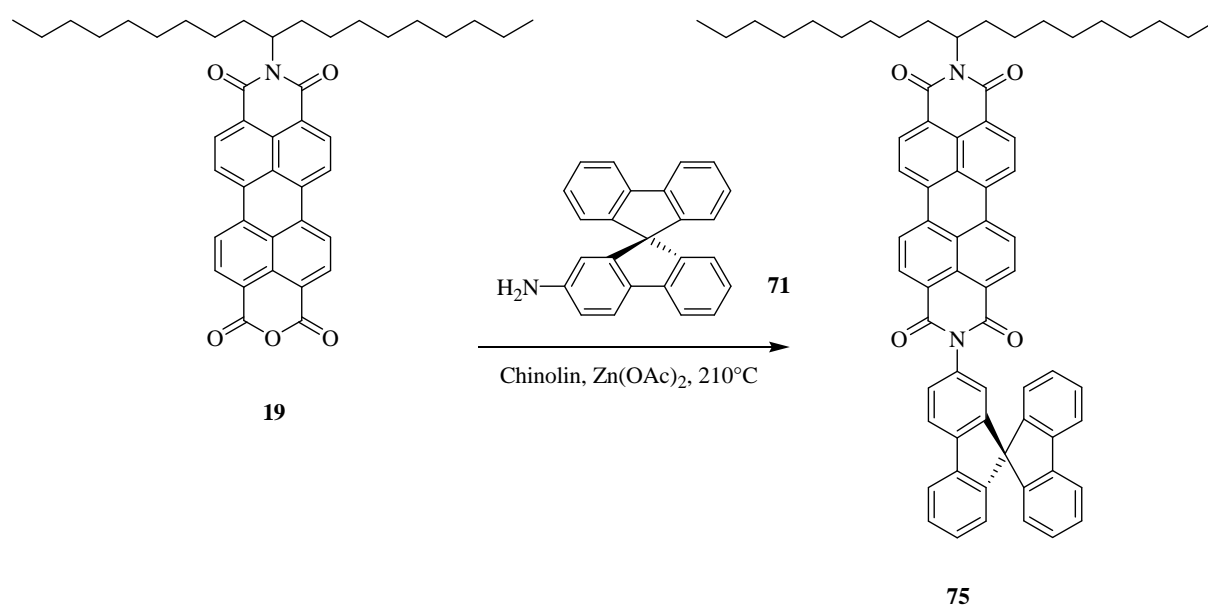


Abbildung 101: Röntgenpulverdiffraktogramm von 77.

Die unsymmetrisch substituierte Perylenbisimid-Verbindung **75** wurde nach einer Kondensationsreaktion von **S-19-MIMA** (**19**) mit dem Amin **71** in Chinolin/Zinkacetat und säulenchromatographischer Reinigung mit 86 % Ausbeute elementaranalysenrein erhalten.



Der Nachweis des gewünschten Produkts gelang über seinen Molekülpeak mit Hilfe eines hochaufgelösten Massenspektrums (**EI**). Das ^1H -NMR-Spektrum lässt im Aromaten-Bereich die Signale des Spirobifluorens und des Perylenbisimids erkennen, wohingegen im aliphatischen Bereich die Signale der zahlreichen CH_2 -Gruppen Resonanzen ergeben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erzeugt das Spiro-C-Atom ein Signal bei 66.1 pm.

Im Absorptionsspektrum von **75** dominieren die typischen Banden der $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ -Übergänge des Perylenbisimids mit einem maximalen molaren Extinktionskoeffizient von $91900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei 527.4 nm. Dieser, verglichen mit **3**, etwas erhöhte Wert deutet auf eine Excitonenwechselwirkung hin, der einen leicht konstruktiven Antennen-Effekt verursacht.

Das Fluoreszenzspektrum in Chloroform zeigt die typischen Emissionbanden der Perylenbisimide. Jedoch beträgt die Fluoreszenzquantenausbeute nur 8 %. Diese deutliche Fluoreszenzdeaktivierung wird wohl durch einen SET-Prozess von der Spirobifluoren- auf die Perylenbisimid-Einheit verursacht. Wie im Falle von Verbindung **77** handelt es sich um **Substituenten-Typ 2** (2.3Kapitel 2.3, Abbildung 33).

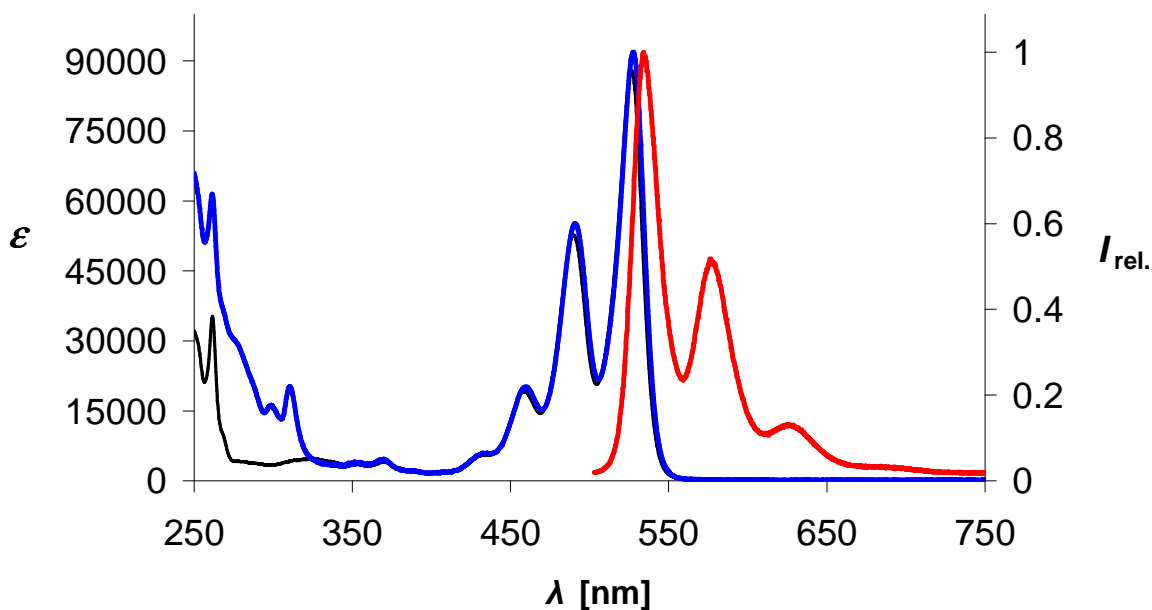


Abbildung 103: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) von **75** in Chloroform; zum Vergleich S-13 (**3**) (schwarz).

Im XRD von **75** sind keine Reflexe zu erkennen. Die Hügel im dargestellten Diffraktogramm stammen von der Polyvinylacetat-Folie und Schliff fett, welche für die Probenpräparation benötigt wurde. Somit handelt es sich bei Verbindung **75** um vollständig amorphes Material.

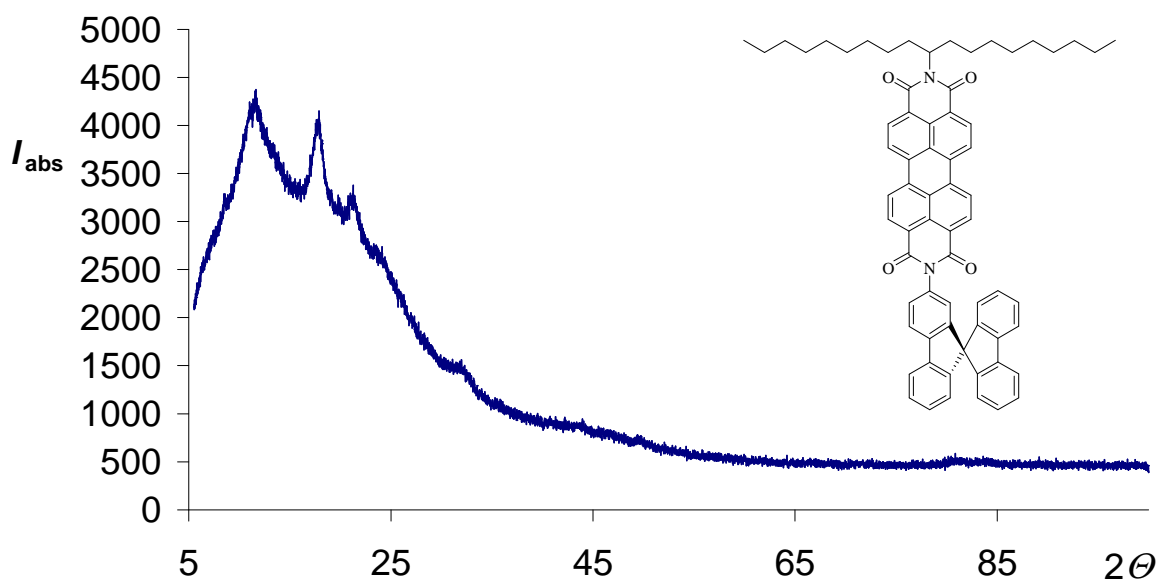


Abbildung 104: Röntgenpulverdiffraktogramm von 75.

Als letzter unsymmetrisch substituierter Chromophor wurde das Terrylenbisimid **76** synthetisiert.

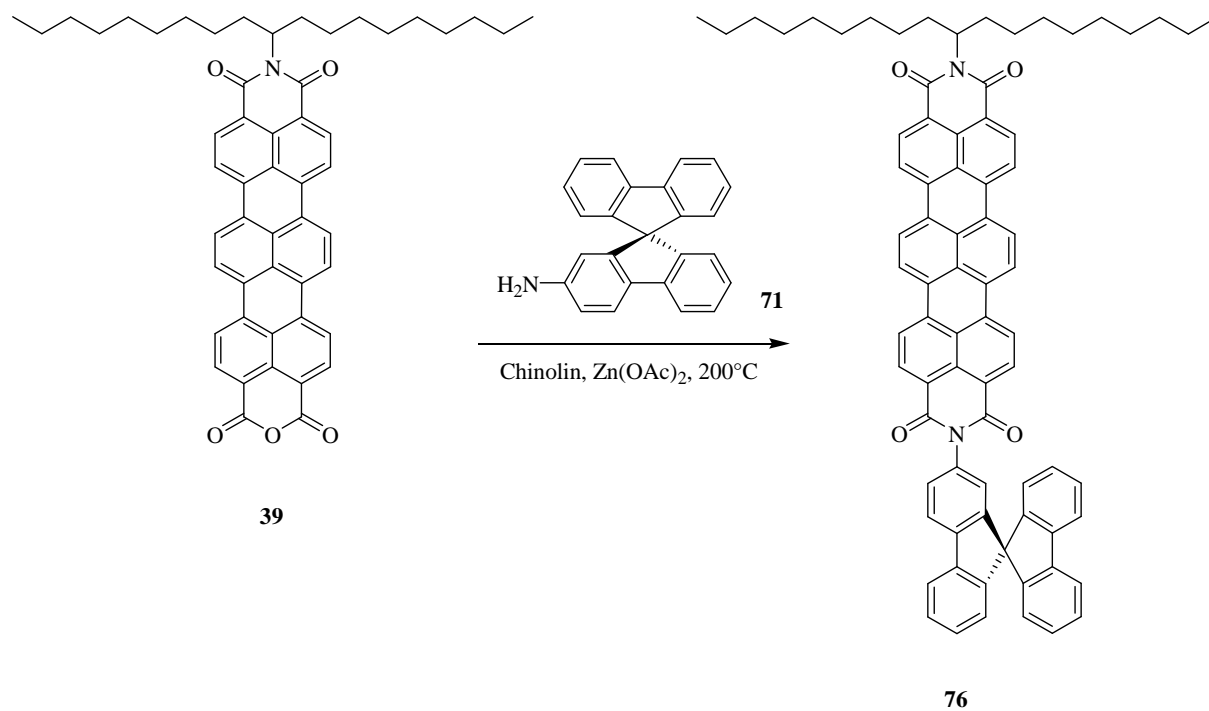


Abbildung 105: Synthese von Farbsystem 76.

Das Farbsystem **76** konnte durch eine Kondensationsreaktion von **S-19-Terrylen-MIMA (39)** und Amin **71** in Chinolin/Zinkacetat und anschließender säulenchromatographischer Reinigung in 53 % Ausbeute elementaranalysenrein erhalten werden.

Die Bildung von **76** konnte zudem durch einen positiven hochaufgelösten Molekülpeak mit Hilfe der **EI**-Massenspektrometrie-Methode nachgewiesen werden. Das ^1H -NMR-Spektrum lieferte Signale des Terrylenbisimids, die im tiefen Feld des aromatischen Bereichs bei einer chemischen Verschiebung von 8.51-8.10 ppm zu finden sind. Im mittleren und höheren Feld des aromatischen Bereichs erzeugen die Protonen des Spirobifluorens die Signale von 8.08 bis 6.75 ppm. Im aliphatischen Bereich des NMR-Spektrums zeigen sich die charakteristischen Signaturen des *sek*-Alkyl-Rests von 5.21 bis 0.83 ppm.

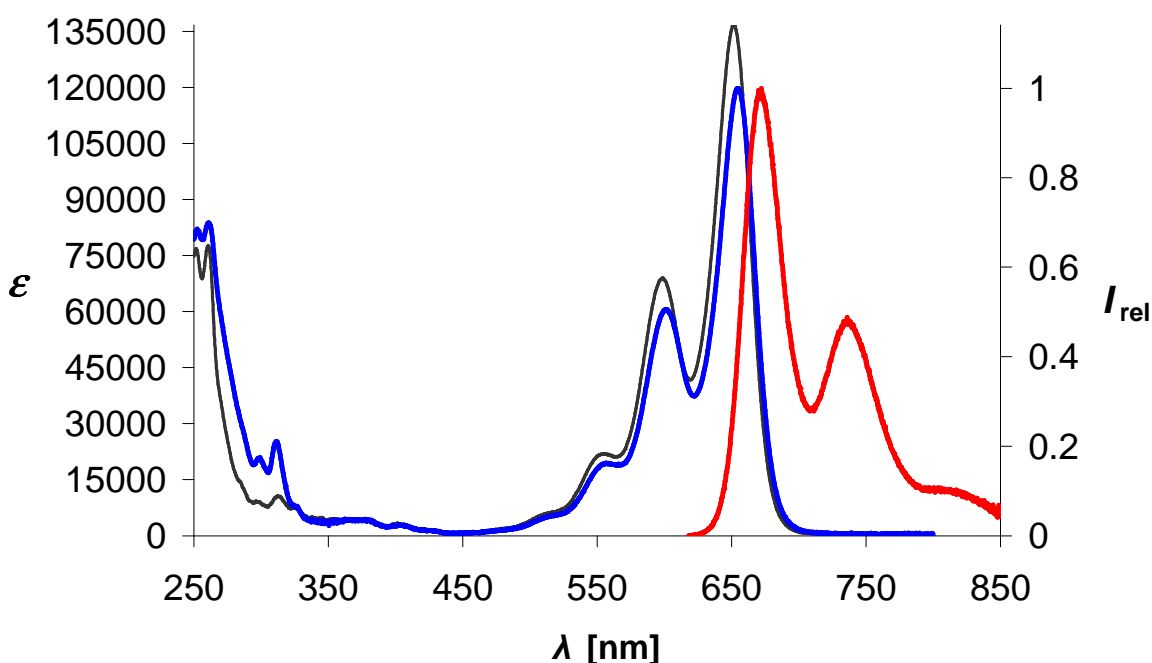


Abbildung 106: Absorptionsspektren von **76** (blau) und zum Vergleich **7** (schwarz), sowie Fluoreszenzspektrum von **76** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 601 \text{ nm}$) in Chloroform.

Im Absorptionsspektrum von **76** dominieren die intensiven $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge des Terrylenbisimids im bathochromen Bereich mit einem maximalen molaren Extinktionskoeffizient von $119800 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 654.5 nm . Dieser, verglichen mit **S-19-Terrylenbisimid (7)**, deutlich geringere Wert lässt auf eine Excitonenwechselwirkung, die einen leicht destruktiven Antennen-Effekt zur Folge hat, schließen.¹⁷ Im hypsochromen Bereich des Spektrums unterhalb von 330 nm ist die im Vergleich zum Terrylenisimid weitaus

intensitätsärmere Absorption des Spirobifluorens (z. B. Bande bei 311.0 nm) erkennbar.

Das Fluoreszenzspektrum in Chloroform zeigt die typischen Emissionbanden der Terrylenbisimide. Im Vergleich zu der Perylen- und Benzoperylen- und Naphthalin-Verbindung ist **76** nicht durch einen Fluoreszenzauslöschungsprozess betroffen. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist mit 89 % ähnlich hoch wie bei Verbindung **7**. Es handelt sich in diesem Fall um **Substituenten-Typ 1** (2.3Kapitel 2.3, Abbildung 33).

Im XRD von **76** sind wie auch bei **75** keine Reflexe zu erkennen. Die Hügel im dargestellten Diffraktogramm stammen auch hier wieder von der bei der Probenpräparation verwendeten Polyvinylacetat-Folie und dem Schliff fett.

Somit kann auch hier von vollständig amorphem Material gesprochen werden.

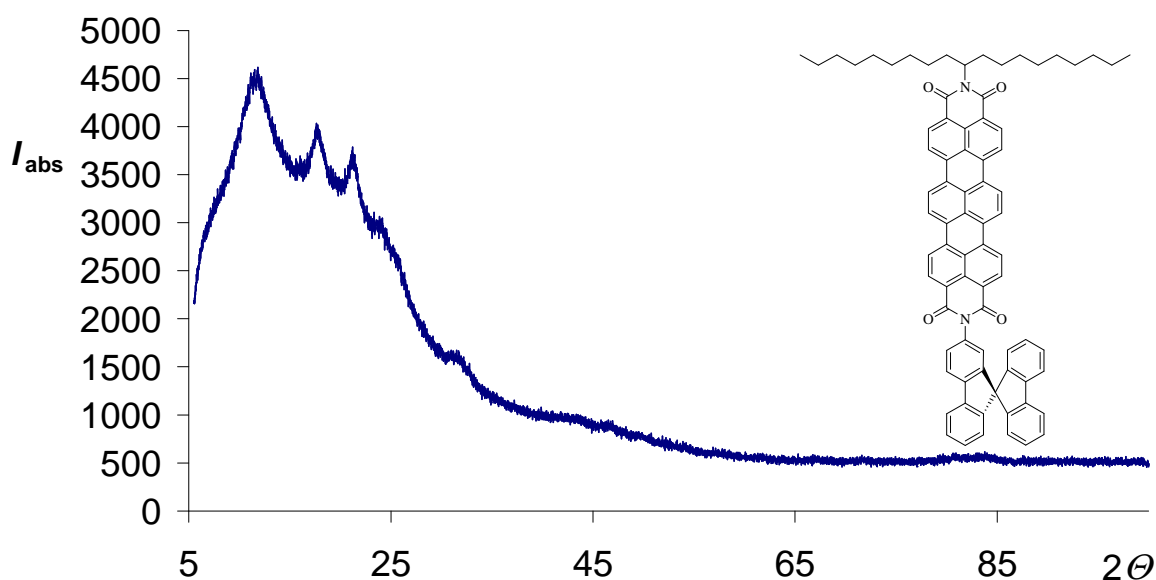


Abbildung 107: Röntgenpulverdiffraktogramm von **76**.

Durch die unsymmetrische Substitution und die sterisch anspruchsvollen Reste auf beiden Seiten der Perylen- bzw. Terrylenbisimid-Grundkörper wird eine geordnete Anordnung von Molekülen in dem Maße unterbunden, dass sich keine Fernordnung ausbilden kann. Dies hat zur Folge, dass keine Tendenz zur Bildung größerer anisotroper Bereiche besteht, die durch Röntgenbeugungsexperimente detektiert werden könnten. Die Verbindungen **75** und **76** sind daher amorph.

Die Verbindungen **73** und **74** sind immer noch zu symmetrisch und durch das Fehlen des *sek*-

Alkyl-Rests neigen die π -Systeme der Naphthal- bzw. Perylen-Einheit dazu stark zu aggregieren. Dies wird durch die schlechte Löslichkeit der Verbindung **74** untermauert. Beide Verbindungen bilden deutlich Bereiche mit Fernordnung aus, wie durch das Röntgenbeugungsexperiment deutlich gezeigt werden konnte. Bei Verbindung **77** sind etwas weniger Reflexe erkennbar als bei **73** und **74**. Jedoch ist die Symmetrie des Benzoperylenchromophors und die Ausdehnung seines π -Systems, weitaus besser zur Aggregation und Ausbildung anisotroper Bereiche geeignet als dies bei **75** und **76** der Fall ist.

2.6.2 Benzothiadiazol- und Benzoxadiazol-funktionalisierte Perylenfarbstoffe — amorphe bichromophore Farbsysteme⁷⁹

Die Benzothiadiazol-Einheit wurde, durch seine Eigenschaft als elektronenarme Verbindung, bereits erfolgreich als Akzeptor-Einheit in Hochleistungs-Polymeren (z. B. Halbleiterpolymere), sowie in organischen Feldeffekt-Tranistoren eingesetzt.^{80, 81} In organischen Solarzellen wurde dabei durch die Integration eine deutliche Erhöhung des Umwandlungswirkungsgrads und des Ladungstransports erreicht.^{82,83}

Der Austausch des Schwefel-Atoms gegen Sauerstoff bei gleichen Materialeigenschaften soll zusätzliche Stabilität gegenüber Oxidation liefern.⁸⁴

Bei der Synthese von Benzothiadiazolo- und Benzoxadiazolo-funktionalisierten Farbsystemen standen neben den morphologischen auch die optischen Eigenschaften im Fokus des Interesses.

Die in der Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. P. Knochel* von *S. Zimdars*⁷¹ entwickelten Verbindungen 4-Phenylbenzo[1,2,5]thiadiazol (**78**) und 4-Phenylbenzo[1,2,5]oxadiazol (**55**) zeigten interessante optische Eigenschaften im Hinblick auf deren Absorptions- und Fluoreszenzverhalten. Es wurden daher lineare und orthogonal angeordnete bichromophore Systeme entwickelt und deren optische Eigenschaften sowie Materialeigenschaften untersucht.



Abbildung 108: Struktur der Verbindungen 55 und 78.

Die Verbindungen **55** und **78** zeigen eine verhältnismäßig hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 26 und 58 %. Bemerkenswert ist auch der sehr große Stokes-Shift der beiden Fluorophore. Daraus resultiert eine gute Überlappung von den Fluoreszenzspektren der Donor-Moleküle mit den Absorptionsspektren der Akzeptor-Chromophore, wie in den **Abbildung 109** **Abbildung 110** deutlich wird. Die Benzothiadiazol- und Benzoxadiazol-Derivate in Kombination mit Chromophore auf Perylen-Basis eignen sich daher in besonderem Maße für die Untersuchung

von Energie-Übertragungs-Mechanismen.

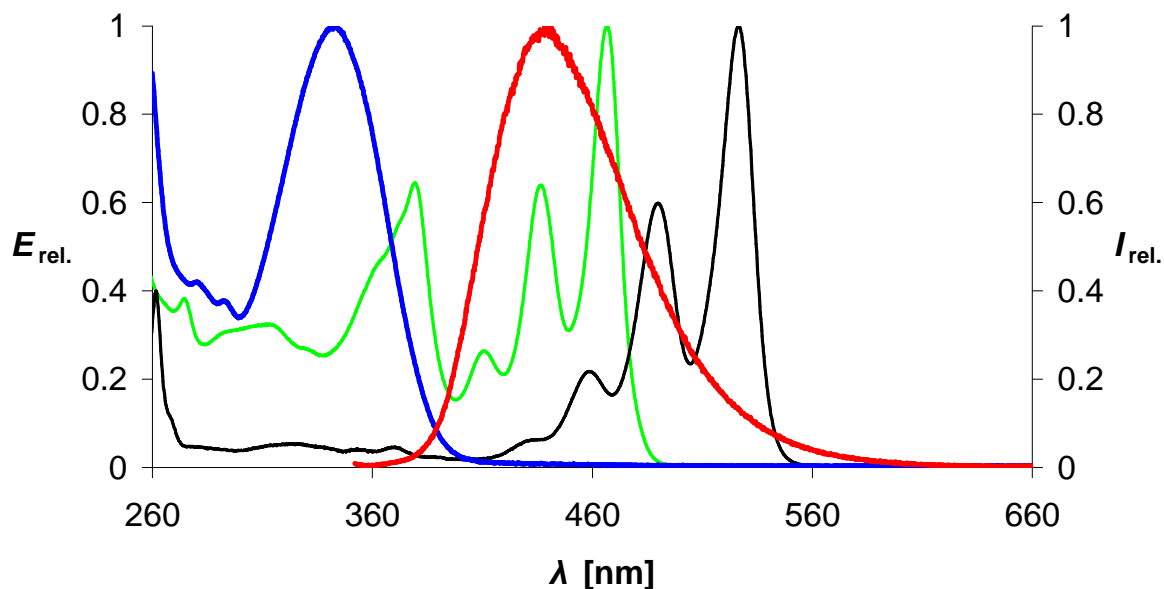


Abbildung 109: Absorptionsspektren der Verbindungen 55 (blau), S-13 (3) (schwarz) und 49 (grün) (linke Ordinate) sowie Fluoreszenzspektrum von 55 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 342$ nm) (rechte Ordinate).

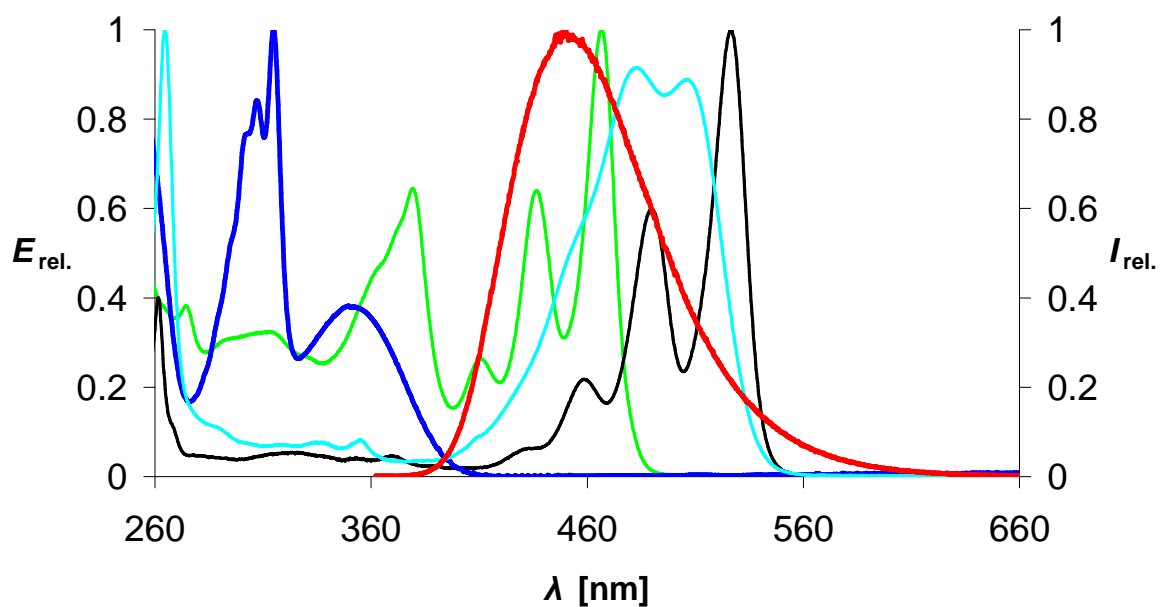


Abbildung 110: Absorptionsspektren der Verbindungen 78 (blau), S-13 (3) (schwarz), 49 (grün) und 20 (türkis) (linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 78 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 352$ nm) (rechte Ordinate) in Chloroform.

2.6.2.1 Orthogonal angeordnete bichromophore Farbsysteme

Für die Darstellung einer orthogonal angeordneten Diade wurde das 4-Iod-Phenyl-funktionalisiertes Benzoperylentrisimid **79**^{65,66} in einer Palladium(0)-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion mit dem Benzothiadiazol-Zink-Reagens **80**⁷¹ zum bichromophoren Farbsystem **81** umgesetzt.⁷⁹ Verbindung **80** konnte durch Deprotonierung von Benzo[1,2,5]thiadiazol mit Tetramethylpiperidiny-Magnesiumchlorid-Lithiumchlorid-Doppelsalz⁸⁵ und anschließender Zugabe von Zinkchlorid erzeugt werden.

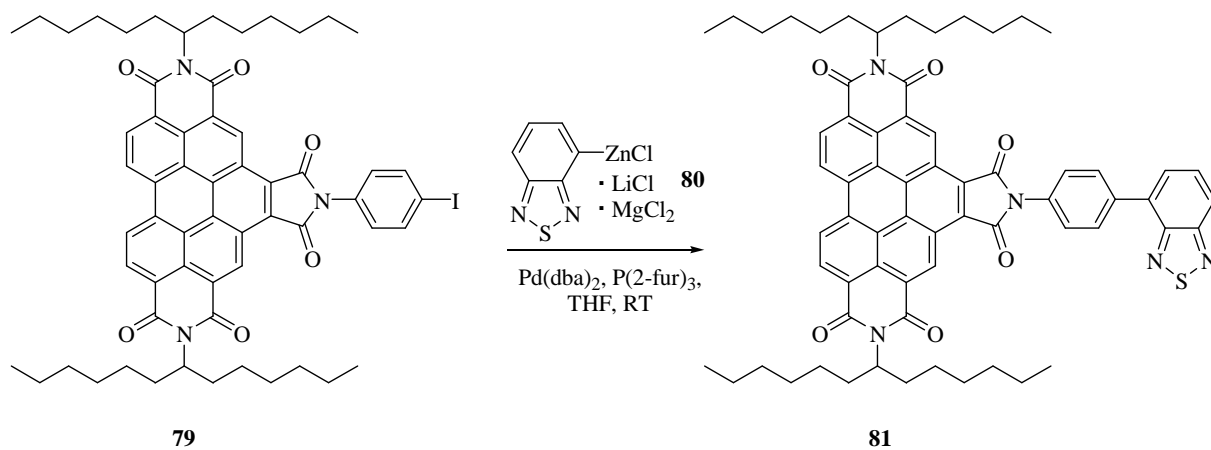


Abbildung 111: Synthese des Farbsystems **81**.

Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 42 % elementaranalysenrein erhalten werden. Die Bildung der Struktur konnte desweiteren über den hochaufgelösten Molekülpeak im **EI-MS**-Experiment und über die NMR-Spektroskopie bewiesen werden. Im ¹H-NMR-Spektrum konnten neben den Signalen des Benzoperylentrisimids auch die Signale der Phenylbenzothiadiazol-Einheit detektiert werden. Die Phenylgruppe erzeugt dabei zwei Dublett-Signale. Die beiden zum Imidstickstoff-Atom *ortho*-ständigen Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 7.97 ppm sind durch die Imid-Sauerstoff-Atome und dem elektronenziehenden Heterocyclus etwas entschirmt und dadurch nach Tieffeld verschoben. Noch deutlicher tieffeldverschoben sind die beiden zum Imid-Stickstoff *meta*-ständigen H-Atome, die durch das benachbarte Stickstoff-Atom des Benzothiadiazols stärker entschirmt werden und bei einer chemischen Verschiebung von 8.26 ppm als Dublett erscheinen. Die Protonen des Benzothiadiazols erzeugen zwei Dublett-von-Dublett-Signale bei 8.06 und 7.76 ppm, die den H-Atomen in 7- und 6-Position zuzuordnen

sind, und ein Dublett-Signal bei 7.87 ppm verursacht durch das H-Atom in 5-Position. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind neben den Signalen der Benzoperylentrissimid-Einheit die beiden quartären Kohlenstoffe des Heterocyclus charakteristisch, die zu den stark elektronegativen und entschirmenden Stickstoff-Atomen binden und dadurch im tiefen Feld bei 153.7 und 155.6 ppm erscheinen.

Das Absorptionsspektrum der Diade **81** zeigt die Addition der Spektren der Einzelchromophore. Deutlich erkennbar im hypsochromen Teil sind die Signaturen der Benzothiadiazol-Absorption im Bereich von 295-320 nm. Im bathochromen Teil des Spektrums dominieren die drei $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge bei 409.4, 436.8 und 466.8 nm mit einem maximalen molaren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 59400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, welcher im Bereich der Benzoperylentrissimide liegt.¹⁵

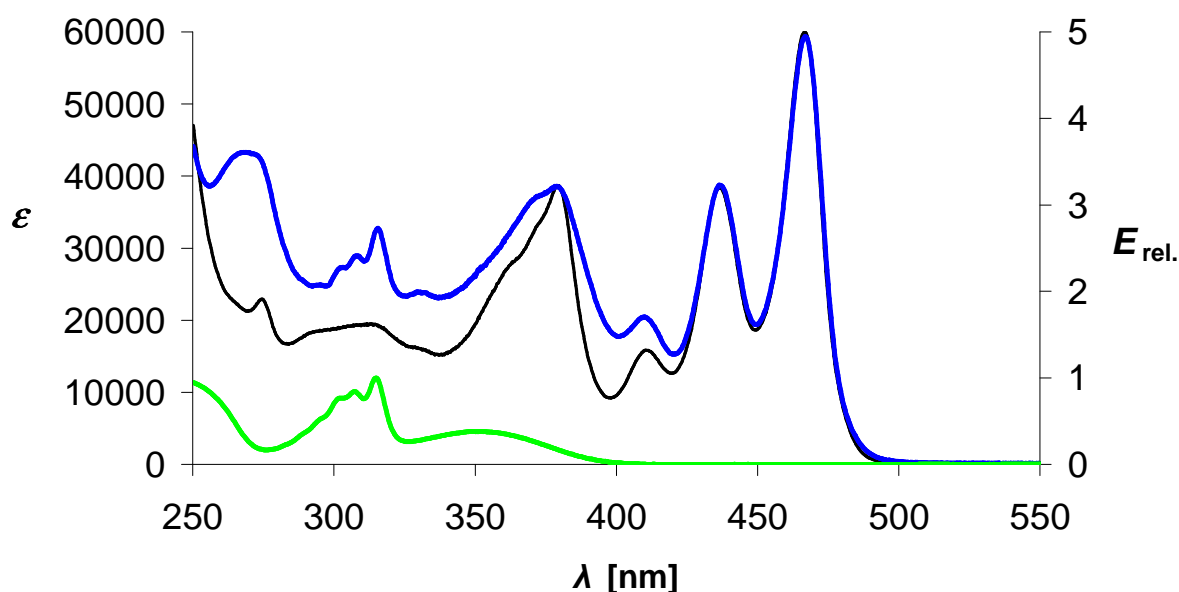


Abbildung 112: Absorptionsspektren der Verbindungen **81** (blau) und zum Vergleich **49** (schwarz) in ε (linke Ordinate), sowie Absorptionsspektrum von **78** (grün) in E_{rel} (rechte Ordinate) in Chloroform.

Die Fluoreszenzquantenausbeute von **81** beträgt sowohl bei Anregung des Donors Phenylbenzothiadiazol ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$), als auch des Akzeptors Benzoperylentrissimid ($\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) unter 1 %. Dies ist mit einem SET-Prozess der Aryl-Einheit auf die

Benzoperylen-Einheit erklärbar, der zu einer Fluoreszenzlöschung des Akzeptors führt.⁶⁶ Zusätzlich kommt eine Deaktivierung durch Rotation des Aryl-Rests in Frage. Eine Eigenfluoreszenz des Donors konnte ebenfalls nicht beobachtet werden, was auf einen Resonanz-Energietransfer des orthogonalen Systems hindeutet.

Im Röntgenpulverdiffraktogramm von Verbindung **81** sind scharfe Reflexe zu finden, die auf eine kristalline Morphologie der Substanz hinweisen.

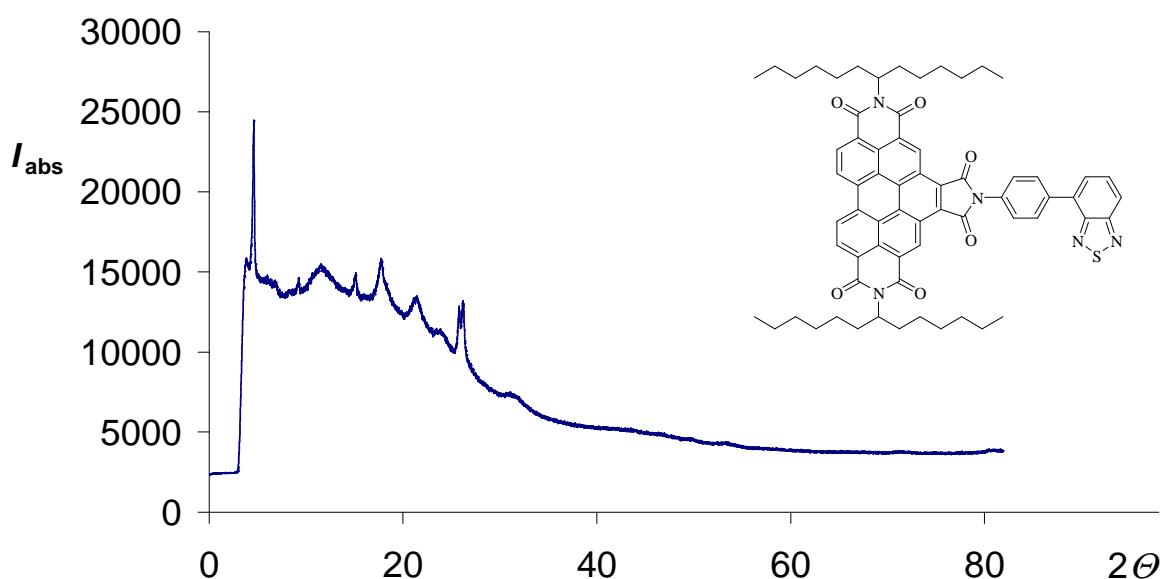


Abbildung 113: Röntgenpulverdiffraktogramm von **81**.

Durch Substitution des Schwefel-Atoms durch Sauerstoff sollte die Donor-Einheit elektronenärmer werden und folglich eine Absenkung der Energie ihres HOMO's stattfinden. Dies würde möglicherweise den Konkurrenzprozess des Ein-Elektronentransfers energetisch schwächen, so dass wieder eine partielle Fluoreszenz des Akzeptors detektiert werden kann. Die Darstellung der Benzoperylentrisimid-Phenyl-Benzoxadiazol-Diade **82** gelang in einer Kondensationsreaktion von Amin **56** und **S-13-Benzoperylen (44)** in Chinolin.

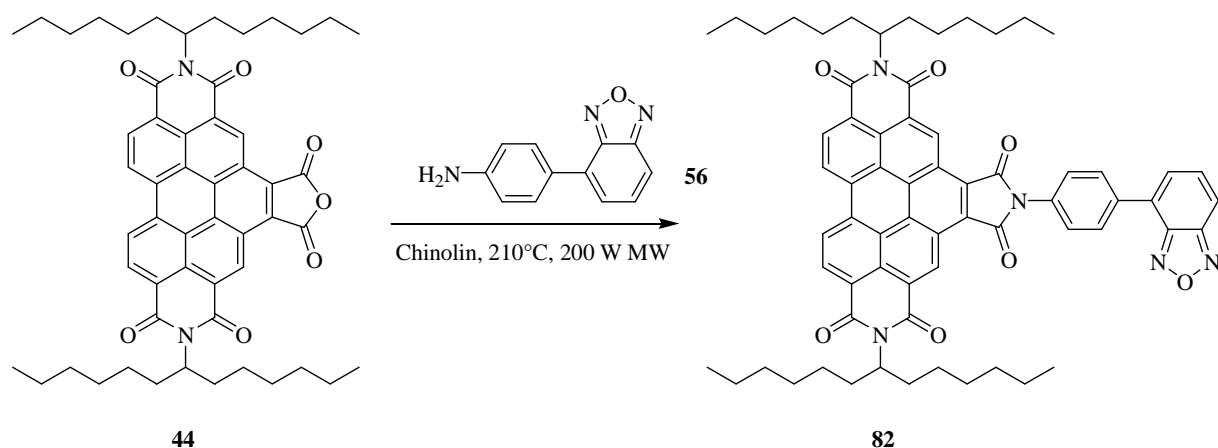


Abbildung 114: Synthese der Diade 82.

Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde die bichromophore Verbindung in einer Ausbeute von 74 % elementaranalysenrein erhalten. Die Bildung des Produkts konnte ausserdem durch eine hochaufgelöste massenspektrometrischen Analyse über den $M^+ + H$ -Peak belegt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale der Benzoperylen-Einheit und zusätzlich die der arylischen Protonen mit je zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 8.32 und 7.98 ppm, sowie die Signale der H-Atome des Heterocyclus durch zwei Dublett-von-Dubletts bei 7.87 und 7.58 ppm und einem Dublett bei 7.75 ppm vorhanden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind im Tieffeld neben dem Signal der Carbonyl-Kohlenstoffe des 5-Ring-Imids bei 166.7 ppm und den C-Atomen des Kerns, der Benzoperylentrismid-Einheit die beiden quartären Kohlenstoffe des Heterocyclus charakteristisch, die zu den stark elektronegativen und entschirmenden Stickstoff-Atomen binden und dadurch stark tieffeld verschobene Signale bei 149.9 und 148.5 ppm liefern.

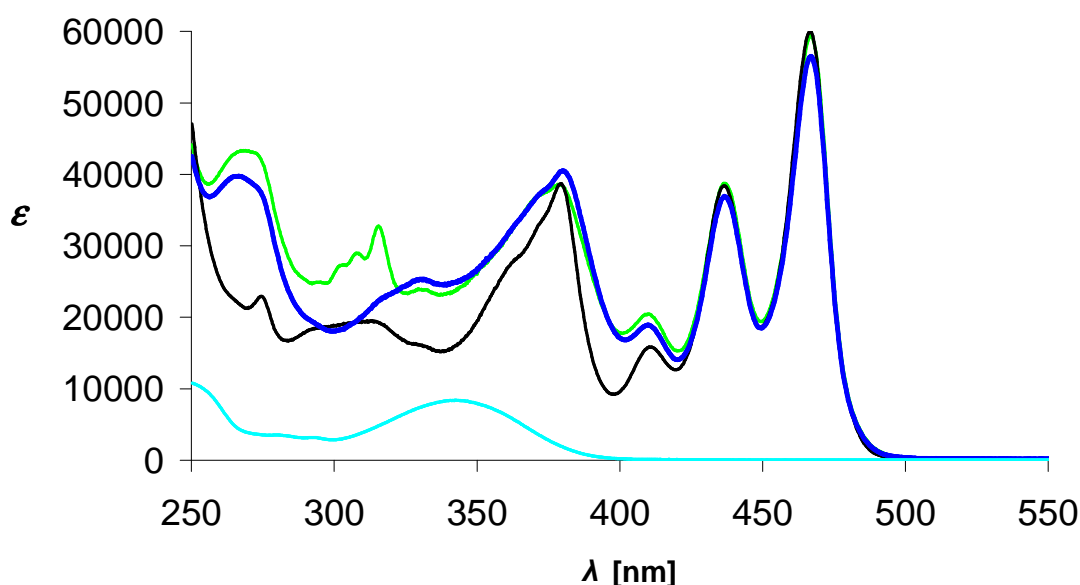


Abbildung 115: Absorptionsspektren der Verbindungen **82** (blau) und **55** (türkis), sowie zum Vergleich von **49** (schwarz) und **81** (grün) in Chloroform.

Das Absorptionsspektrum der Diade **82** zeigt wie bei Verbindung **81** die Addition der Absorptionen der Einzelchromophore. Im hypsochromen Teil des Spektrums zwischen 305 und 340 nm ist die Überlagerung der chromophoren Einheiten deutlich zu sehen. Dies zeigt der Vergleich mit Verbindung **49**, dem Benzoperylentrissimid ohne Benzoxadiazol-Einheit. Im bathochromen Teil des Spektrums dominieren die drei $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge bei 410.1, 436.8 und 467.3 nm mit einem maximalen molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 56500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, welcher etwas niedriger liegt, als der der Benzoperylentrissimide **46**, **49** oder auch **81**. Hier sind wohl destruktive excitonische Wechselwirkungen für eine Schwächung der Absorption verantwortlich. Die Emission von **82** ist wie bei Verbindung **81**, womöglich durch einen SET- und Rotations-Deaktivierung fast vollständig gelöscht. Der Einfluss des Sauerstoffatoms anstelle des Schwefels auf die Orbitallage des HOMOs der Benzoxadiazol-Einheit ist zu gering um eine deutlich messbare Fluoreszenz vom Benzoperylentrissimid-Akzeptor zu erhalten.

Im Vergleich zu Verbindung **81** sind im Röntgenpulverdiffraktogramm von **82** keine Reflexe zu finden. Das Material ist somit vollständig röntgen-amorph.

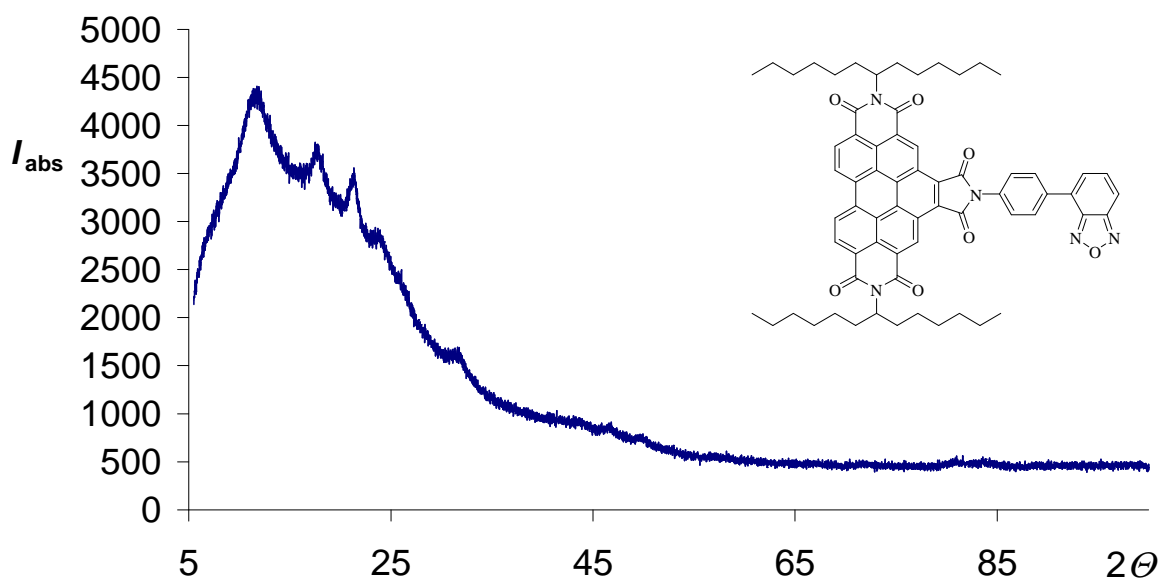


Abbildung 116: Röntgenpulverdiffraktogramm von 82.

In den Arbeiten von A. Esterbauer⁶⁵ und Langhals *et. al.*⁶⁶ konnte bereits gezeigt werden, dass in Benzoperylen-trisimiden die Substitution eines Kohlenstoff-Atoms des Aryl-Substituenten durch ein Stickstoff-Atom in *ortho*-Position des Fünfring-Imid-Stickstoffs zu einer drastischen Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute führt. Der daraus resultierende Pyridylrest ist deutlich elektronenärmer, was zu einer erheblichen Absenkung des Substituenten-HOMOs führt.

Durch Kondensationsreaktionen der Amino-Verbindungen **83** und **84**^{xxvi} der Heterocyclen mit **S-13-Benzoperylen (44)** in Chinolin und Mikrowellenstrahlung, konnten die beiden bichromophoren Verbindungen **85** und **86** dargestellt werden.

^{xxvi} Die Amine **83** und **84** wurden von S. Zimdars in der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. P. Knochel entwickelt.

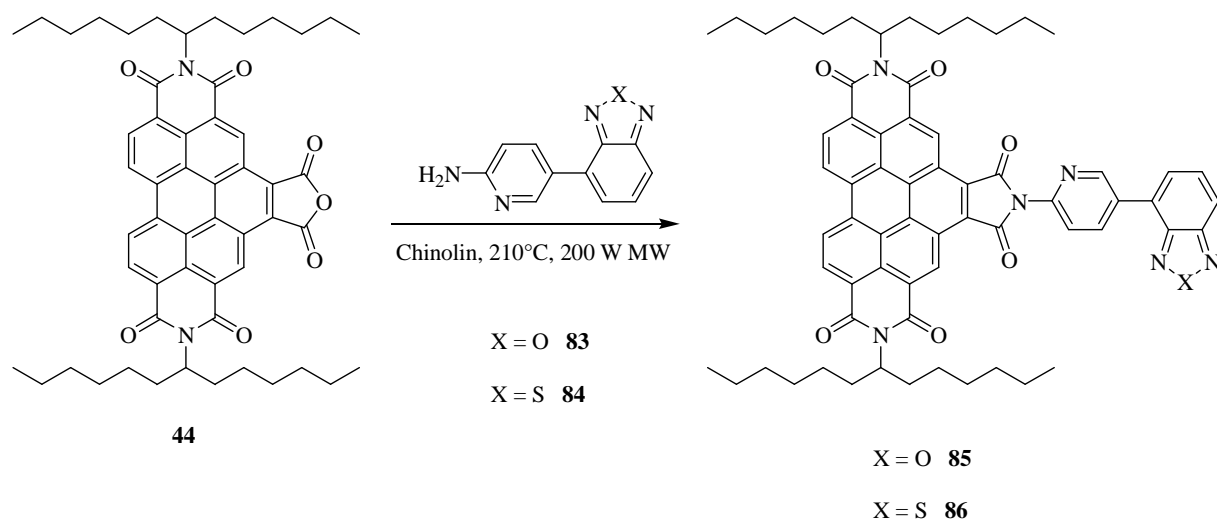


Abbildung 117: Synthese der Verbindungen **85** und **86**.

Die Zielsubstanzen konnten nach säulenchromatographischer Reinigung mit 77 % (**85**) und 75 % (**86**) Ausbeute elementaranalysenrein erhalten werden.

Die Bildung beider Produkte konnte über eine hochaufgelöste massenspektrometrische Analyse über den Molekülpeak nachgewiesen werden.

Verbindung **86** zeigte im ^1H -NMR-Spektrum neben den typischen Signalen der Benzoperylentrisimide auch die Signale des Phenyl-Benzothiadiazol-Donors. Hier ist vor allem das Signal des H-Atoms charakteristisch, welches am Hetero-Stickstoff benachbarten C-Atom gebunden ist und durch die starke Entschirmung durch die Stickstoff-Atome weit nach Tieffeld verschoben bei einer chemische Verschiebung von 9.27 ppm als Dublett erscheint. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die beiden, den Thiadiazol-Stickstoffen benachbarten, C-Atome bei 155.6 und 153.2 ppm ebenfalls ein Beweis für die Bildung.

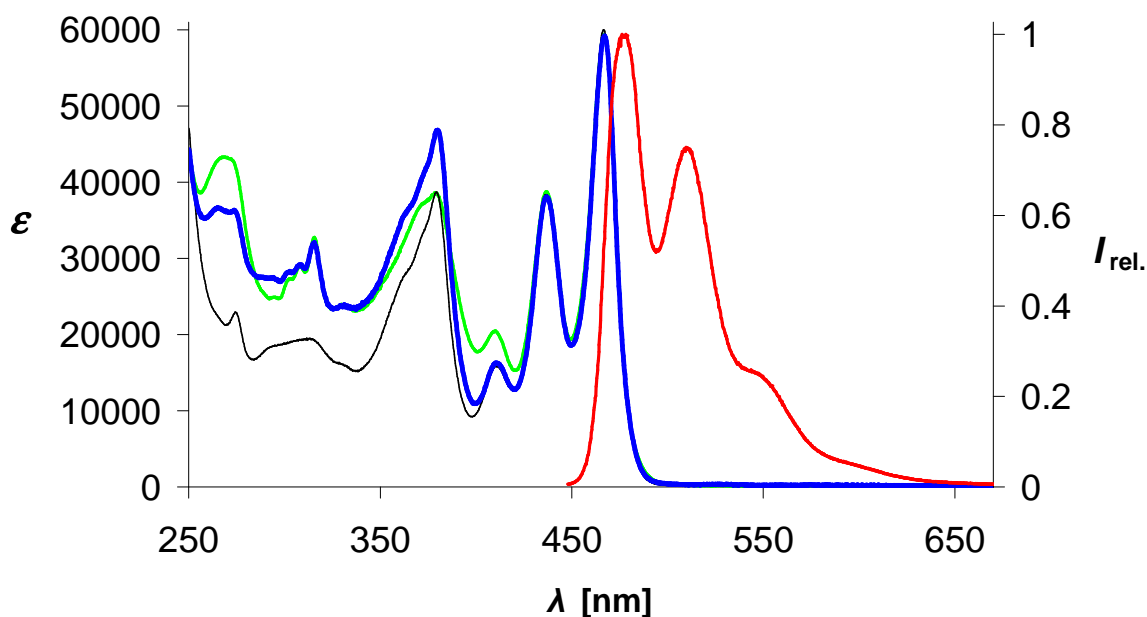


Abbildung 118: Absorptionsspektrum von **86** (blau) und zum Vergleich von **81** (grün) und **49** (schwarz, dünn) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **86** (rot, $\lambda_{exc} = 437$ nm) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Das Absorptionsspektrum von **86** zeigt im hypsochromen Teil zwischen 290 und 320 nm (Maximum bei 315.6 nm) die Bande der Benzothiadiazol-Einheit. Zwischen 330 und 400 nm sind sehr intensive $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergänge beobachtbar. Im Vergleich zu den Verbindungen **81** und **49** werden die $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergänge bei Verbindung **86** stärker populiert. Die Differenz der ϵ -Werte beträgt etwa 7000 L·mol⁻¹·cm⁻¹ bei 380 nm. Wie aus **Abbildung 118** noch ersichtlich wird, entspricht die Schwingungsbande vom $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang bei 410.8 nm dem Wert von **49**, wohingegen die von **81** stärker ist.

Durch die Einführung des Heteroatoms im Donor-Molekül wird dessen HOMO soweit abgesenkt, dass **86** wieder in deutlichem Maße Fluoreszenz zeigt. Sowohl bei Anregung des Donors bei 350 nm als auch des Akzeptors bei 437 nm wird ausschließlich Akzeptor-Emission detektiert. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei einer Anregungswellenlänge von 437 nm beträgt in etwa 27 %. Bei 350 nm Anregung steigt der Wert leicht auf 31 % an.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von Verbindung **86** zeigt wie auch Verbindung **82** keine Reflexe. Die Substanz stellt somit amorphes Material dar.

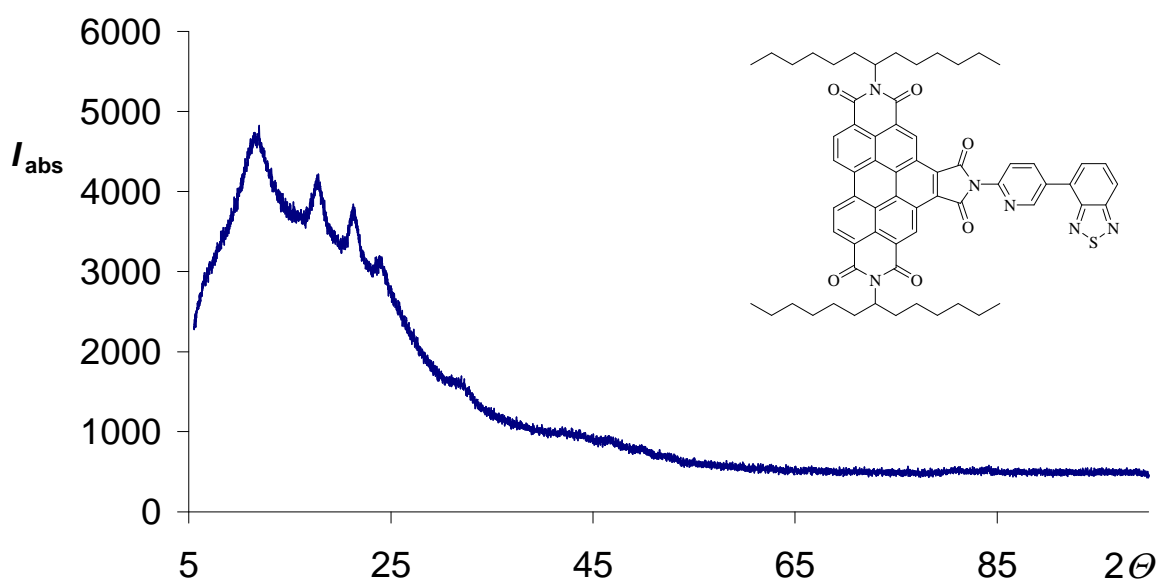


Abbildung 119: Röntgenpulverdiffraktogramm von 86.

Das Benzoxadiazol-Pendant **85** zeigte im ^1H -NMR-Spektrum die Signale der Benzoperylen-Einheit, sowie die Signale der Protonen des Pyridyl-Benzoxadiazols. Charakteristisch ist die chemische Verschiebung, des dem Pyridyl-Stickstoff benachbarten aromatischen Protons bei 9.34 ppm das dort ein Dublett-von-Dublett ($^4J(\text{H},\text{H}) = 2.5 \text{ Hz}$, $^5J(\text{H},\text{H}) = 0.4 \text{ Hz}$) zeigt. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen neben den typischen Signalen der Benzoperylentrisimid-Einheit ebenfalls die Signale der Pyridyl-Benzoxadiazol-Einheit. Hier sind die beiden C-Atome in Nachbarstellung der Oxadiazol-Stickstoffe bei chemischen Verschiebungen von 149.7 und 148.6 ppm zu finden. Diese werden wie die dem Pyridylstickstoff benachbarten C-Atome bei 148.3 und 146.1 ppm von den elektronegativeren Nachbarn entschirmt.

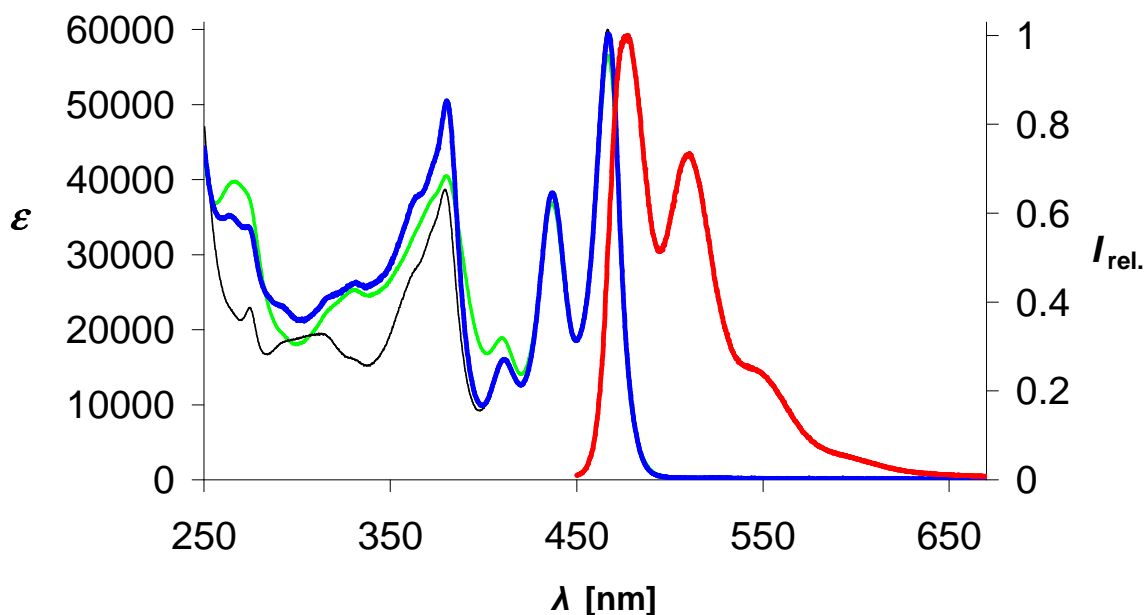


Abbildung 120: Absorptionsspektrum von **85** (blau) und zum Vergleich von **82** (grün) und **49** (schwarz, dünn) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **85** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Im UV/Vis-Spektrum von Verbindung **85** ist im hypsochromen Teil zwischen 300 und 335 nm die Absorption der Benzoxadiazol-Einheit zu erkennen. Zwischen 335 und 400 nm sind, wie auch bei Verbindung **86**, sehr intensive $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergänge beobachtbar. Im Vergleich zu **82** und **49** werden die $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergänge bei **85** stärker populiert. Die Differenz der ϵ -Werte beträgt hier sogar $9400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 380 nm. Aus **Abbildung 120** kann weiterhin entnommen werden, dass die Schwingungsbande vom $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang bei 410.8 nm wie bei **86** dem Wert von **49** entspricht, wohingegen die von den Verbindungen **81** sowie auch **82** sichtbar stärker ist.

Durch die Einführung des Heteroatoms im Donor-Molekül wird, wie auch bei **86**, dessen HOMO weit abgesenkt, so dass **85** wieder fluoresziert. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei einer Anregungswellenlänge von 437 nm beträgt in etwa 25 %.

Im Röntgenpulverdiffraktogramm von **85** sind keine Reflexe erkennbar, die auf eine kristalline Fernordnung hindeuten. Die Substanz kann somit wie **82** und **86** als vollständig amorphes Material bezeichnet werden.

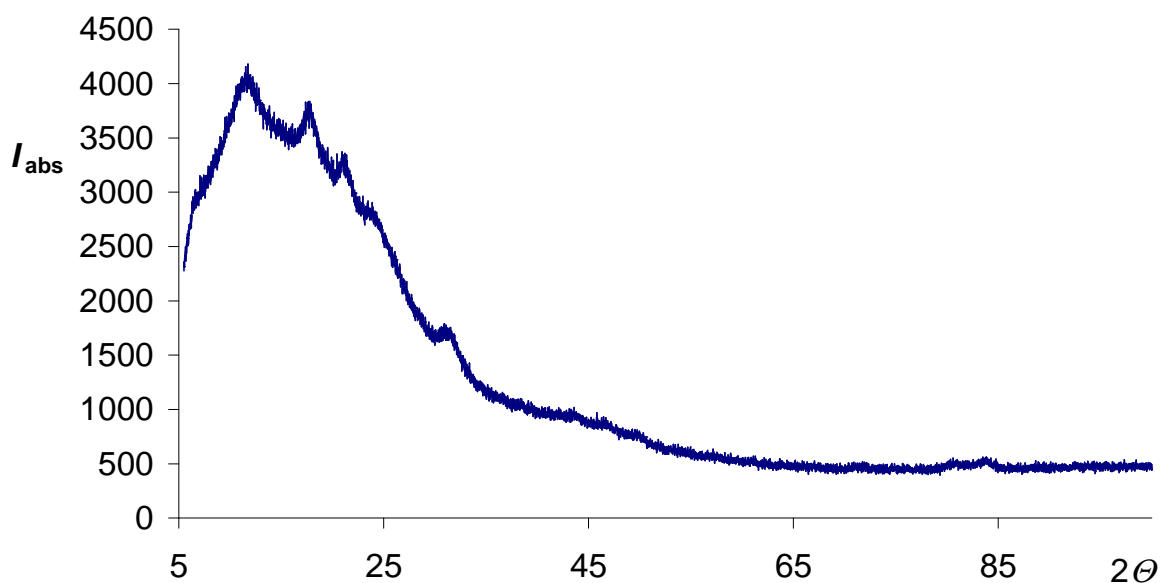


Abbildung 121: Röntgenpulverdiffraktogramm von 85.

Als Vergleichsverbindung wurde die Diade **87** synthetisiert. Die Chromphore sind hier nicht orthogonal angeordnet und **87** weist verglichen mit **82** unterschiedliche elektronische Gegebenheiten auf. Die Absorptions- und Fluoreszenz-Eigenschaften könnten sich dadurch ändern.

Die Verbindung **87** war durch eine Kondensationreaktion von Amino-Derivat **88**^{xxvii} mit **S-13-Benzoperylen (44)** in Chinolin im Mikrowellenfeld zugänglich.

^{xxvii} Das Amin **88** wurde von S. Zimdars in der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. P. Knochel entwickelt.

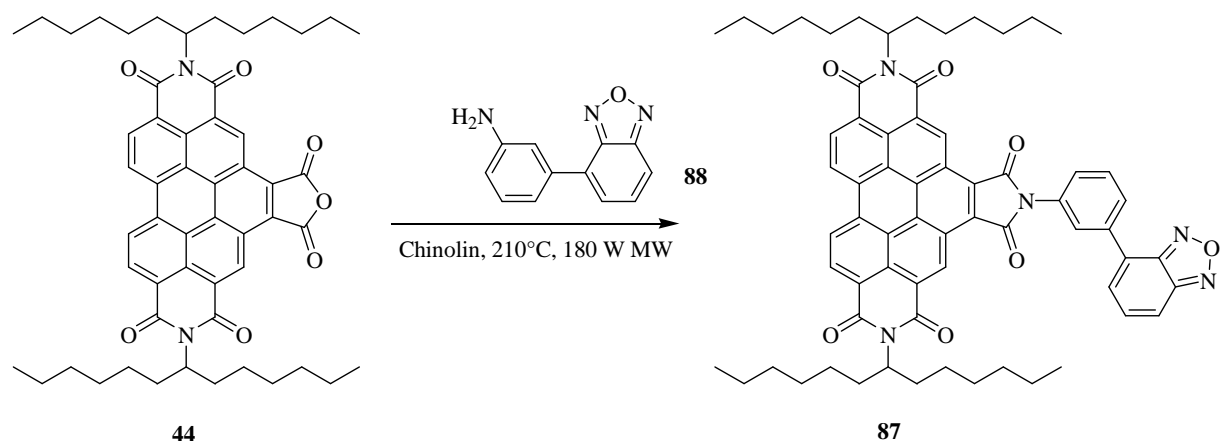


Abbildung 122: Synthese der Verbindung **87**.

Das Produkt **87** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 75 % elementaranalysenrein erhalten werden. Die Bildung der Struktur wurde weiterhin von einer korrekten hochaufgelösten massenspektrometrischen Untersuchung *via* dem $M^+ + H$ -Peak sowie der NMR-Spektroskopie bestätigt. Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich die typischen Benzoperylentrissimid-Signale neben denen des Phenyl-Benzoxadiazols. Charakteristisch im ^1H -NMR-Spektrum sind die Aufspaltungsmuster der phenylischen Protonen. Hier zeigt beispielsweise das H-Atom in 2-Position ohne ein Nachbarproton ein Singulett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 8.48 ppm.

Das Absorptionsspektrum von **87** ähnelt dem von **82**, zeigt aber im Bereich der Phenyl-Benzoxadiazol-Absorption ein breiteres Absorptionsmuster. Der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang bei 411.6 nm verliert an Intensität gegenüber des von **82** und liegt im Bereich von **49** und **85**. Der maximale molare Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 57100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei einer Wellenlänge von 467.3 nm ist wie bei **82** etwas niedriger als andere Benzoperylentrissimide, die in dieser Arbeit erörtert wurden (wie etwa **46**, **49**, **81** mit ($\varepsilon \approx 60000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)). Dies rührt wohl von destruktiven excitonischen Wechselwirkungen zwischen Benzoperylentrissimid und Phenyl-Benzoxadiazol her.

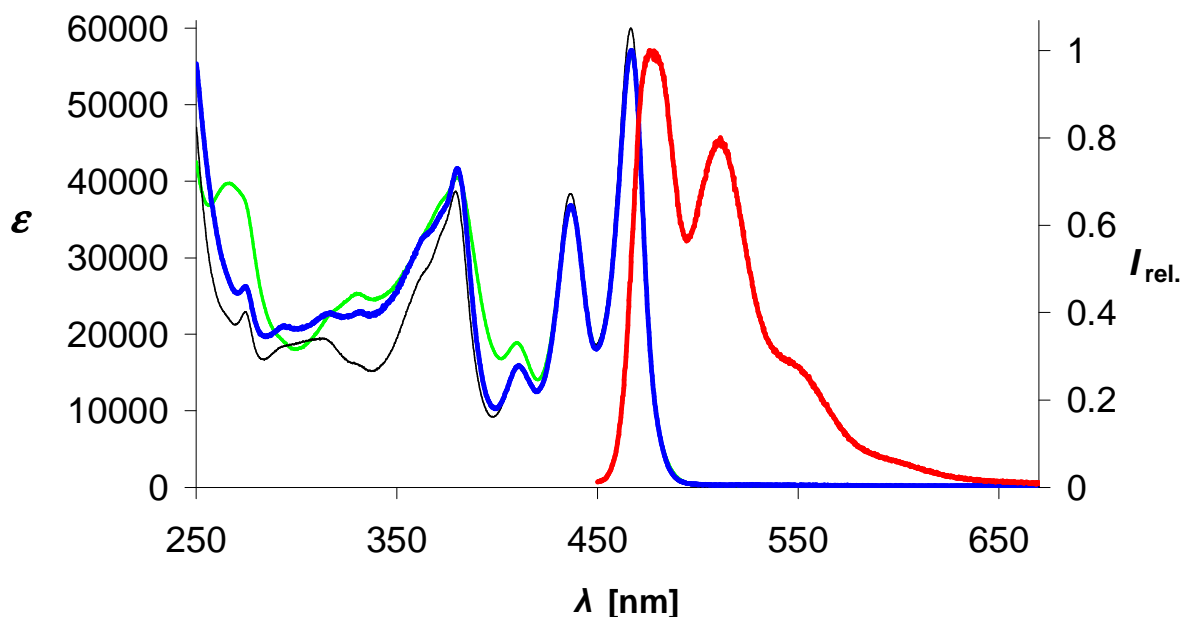


Abbildung 123: Absorptionsspektrum von **87** (blau) und zum Vergleich von **82** (grün) und **49** (schwarz, dünn) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **87** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Im Fluoreszenzspektrum von **87** sind die Emissions-Banden der Benzoperylentrisimide zu sehen, mit einer verbreiterten intensitätsstärksten Bande bei 476.3 nm. Im Gegensatz zu **82**, das nicht fluoresziert, konnte eine Quantenausbeute von 12 % sowohl bei 350 nm, als auch bei 437 nm Anregungswellenlänge, gemessen werden. Eine Emission des Donors war auch hier nicht feststellbar. Durch das Benzoxadiazol-Fragment in *meta*-Position bezüglich des Imid-Stickstoffs liegt eine andere elektronische Situation vor. Eine Ladungsübertragung vom Phenyl-Fragment des Donors wird energetisch ungünstiger als bei Verbindung **82** und **87** fluoresziert wieder.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von **87** zeigt anhand von wenigen scharfen Reflexen, dass die Substanz nicht als amorphes Material vorliegt. Dies könnte mit der gewinkelten Struktur der Benzoxadiazols zusammenhängen, die eine kristalline Fernordnung der Akzeptorchromophore ermöglicht.

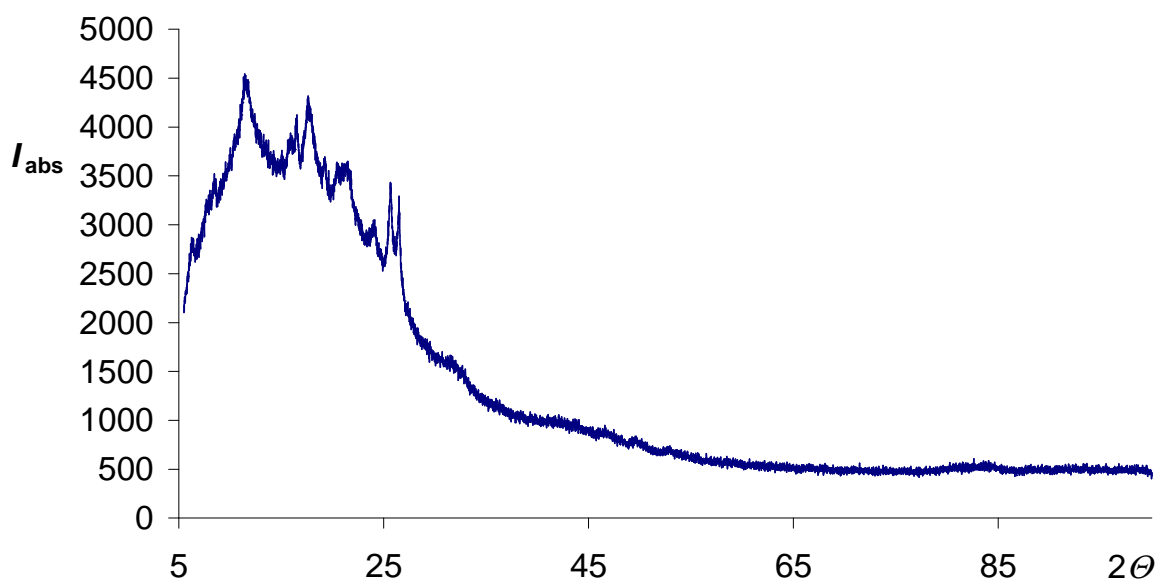


Abbildung 124: Röntgenpulverdiffraktogramm von 87.

2.6.2.2 Linear angeordnete bichromophore Farbsysteme

Um Benzoxadiazol-funktionalisierte Farbsysteme erhalten zu können, wurden dessen Phenyl-Amino- und Pyridyl-Amino-Verbindungen **56** und **83**, in Kondensationsreaktionen mit **S-13-MIMA** (**6**) im Lösemittel Chinolin mit Zinkacetat als Katalysator umgesetzt.

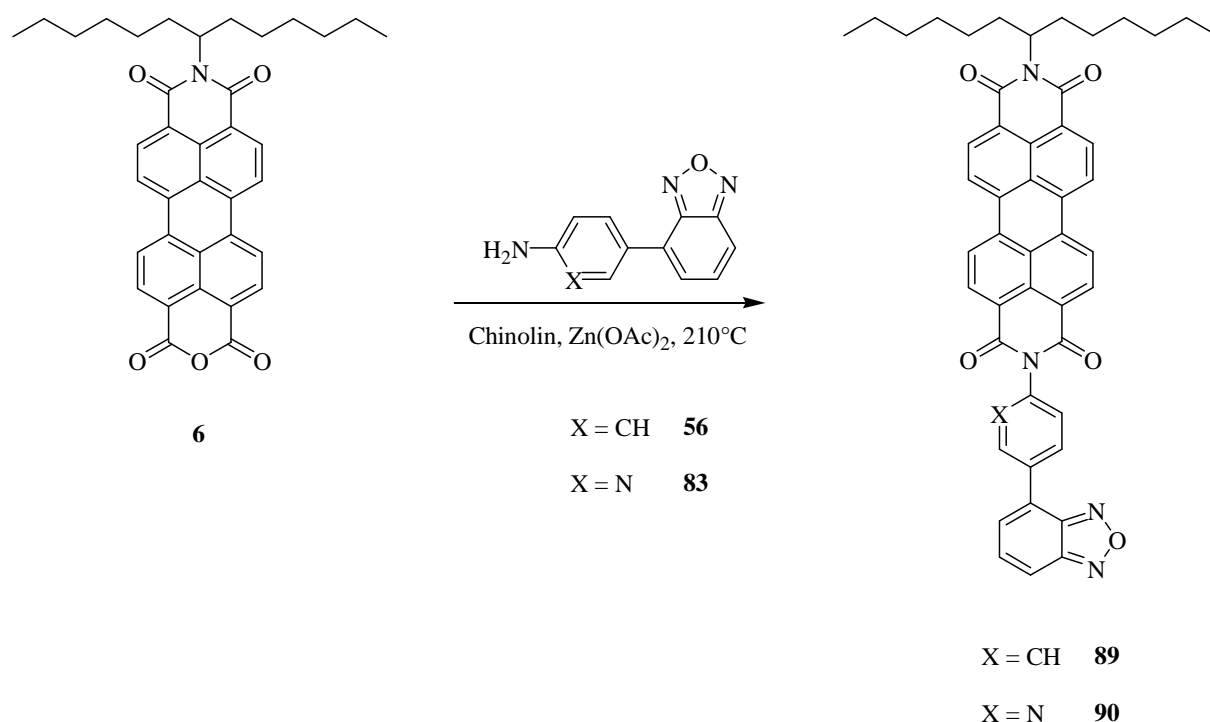


Abbildung 125: Synthese der bichromophoren Farbsysteme 89 und 90.

Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte Verbindung **89** mit 70 % und **90** mit 72 % Ausbeute elementaranalysenrein erhalten werden. Die Bildung beider Substanzen wurde zudem mit einer Hochauflösung des Molekülpeaks im **EI**-Experiment bestätigt.

Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **89** erscheinen neben typischen Signalen der Perylenbisimid-Einheit auch die Signale der Phenyl-Benzoxadiazol-Einheit. Letztere zeigt im tiefen Feld ein sehr ähnliches Kopplungsmuster wie im orthogonalen System **82**. Die phenylischen Protonen erscheinen zum einen bei einer chemischen Verschiebung von 8.24 ppm als Dublett-Signal und zum anderen als Multiplett (da überlagert) zwischen 7.59 und 7.53 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liefern die zu den Stickstoffen des Benzoxadiazols benachbarten C-Atome weit nach Tieffeld verschobene Signale bei 148.4 und 149.8 ppm, welche einen weiteren Beleg für die Verknüpfung der beiden Chromophore zu Struktur **89** liefern.

Das Absorptionsspektrum von Verbindung **89** zeigt die Addition der Absorptionen beider chromophorer Einheiten. Das Spektrum wird, aufgrund des verglichen mit dem Benzoxadiazol-Donor etwa zehnfach höheren molaren Extinktionskoeffizienten, der bei 527.4 nm einen Wert von $\varepsilon = 89300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ aufweist, vom Perylenbisimid-Akzeptor dominiert. Im

hypsochromen Teil des Spektrums ist im Bereich von 300 bis 390 nm die Donor-Absorption erkennbar.

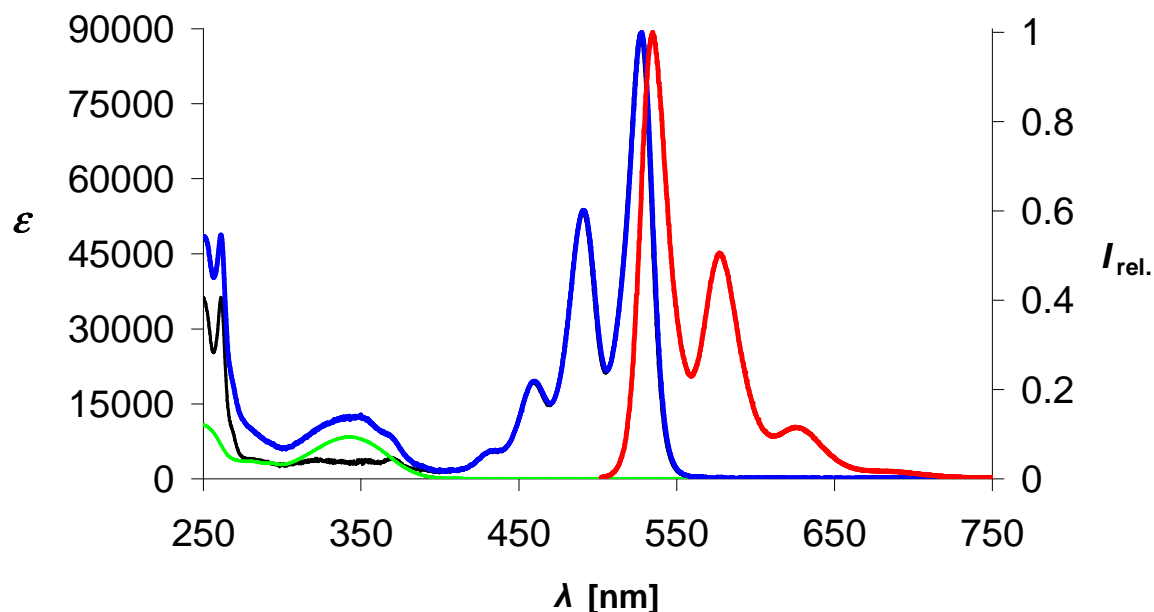


Abbildung 126: Absorptionsspektrum von **89** (blau) und zum Vergleich von **55** (grün) und **25** (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **89** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Das Fluoreszenzspektrum von **89** bei den Anregungswellenlängen 350 und 490 nm entspricht dem der Perylenbisimide. Eine Emission des Donors konnte nicht detektiert werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt bei 350 nm Anregung 85 %, bei 490 nm sind 93 % zu verzeichnen. Hier ist also ein nahezu quantitativer Energietransfer von der Benzoxadiazol-Einheit auf das Perylenbisimid zu verzeichnen. Beide Werte lassen jedoch auf einen zur Emission konkurrierenden SET-Prozess von der Donor- auf die Akzeptor-Einheit schließen.

Im Röntgenpulverdiffraktogramm von Verbindung **89** konnten keine Reflexe gefunden werden, die auf eine kristalline Morphologie rückschließen lassen. Die Substanz ist röntgen-amorph.

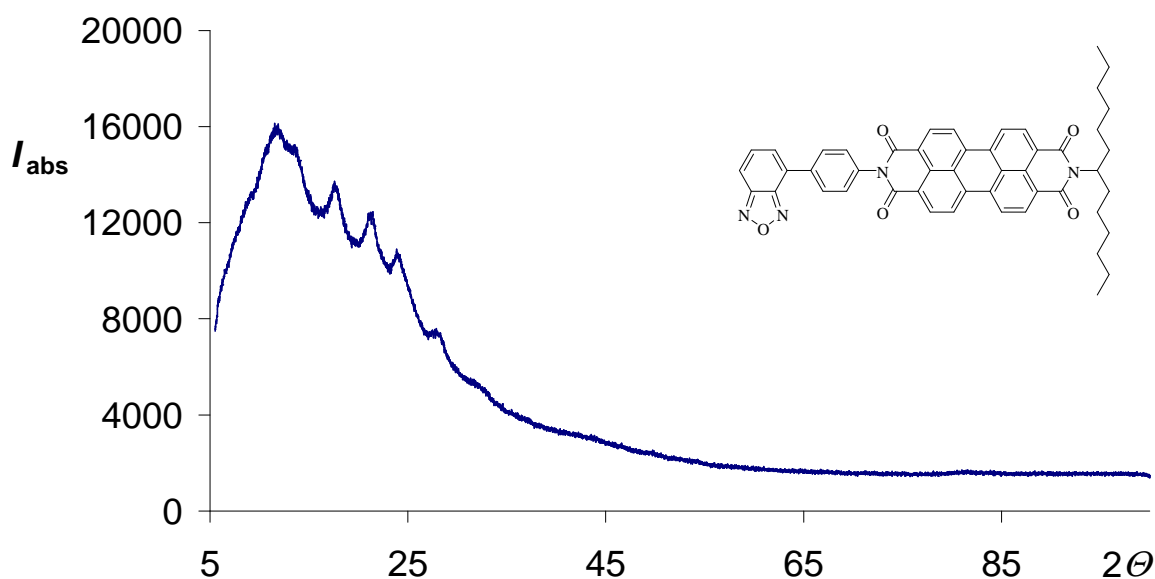
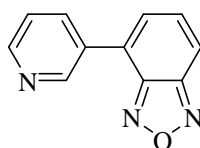


Abbildung 127: Röntgenpulverdiffraktogramm von **89**.

Die Verbindung **90** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum ähnliche Aufspaltungsmuster des Phenyl-Benzoxadiazol, wie bei Verbindung **85** erkennbar. Signifikant ist das Singulett-Signal des pyridylischen Protons am, dem Hetero-Stickstoff benachbarten, C-Atom, das deutlich tieffeldverschoben bei 9.29 ppm erscheint. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die, den Hetero-Stickstoffen des Pyridyl-Benzoxadiazol benachbarten, C-Atome weit im tiefen Feld bei 149.7, 149.6, 148.8 und 148.2 ppm.

Das UV/Vis-Spektrum von **90** zeigt, wie auch bei **89** eine Addition der Absorption beider Chromophore. Die hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums vom reinen Donor-Chromophor **91** im Vergleich zu Verbindung **55** um 10 nm ist auch in der Diade **90** zu



91

Abbildung 128: Struktur von Chromophor **91**.

beobachten. Der Akzeptor-Chromophor ist auch hier dominant. Der maximale molare Extinktionskoeffizient von $\varepsilon = 88900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 528.1 nm liegt wie bei **89** ebenfalls im Bereich der Perylenbisimide.

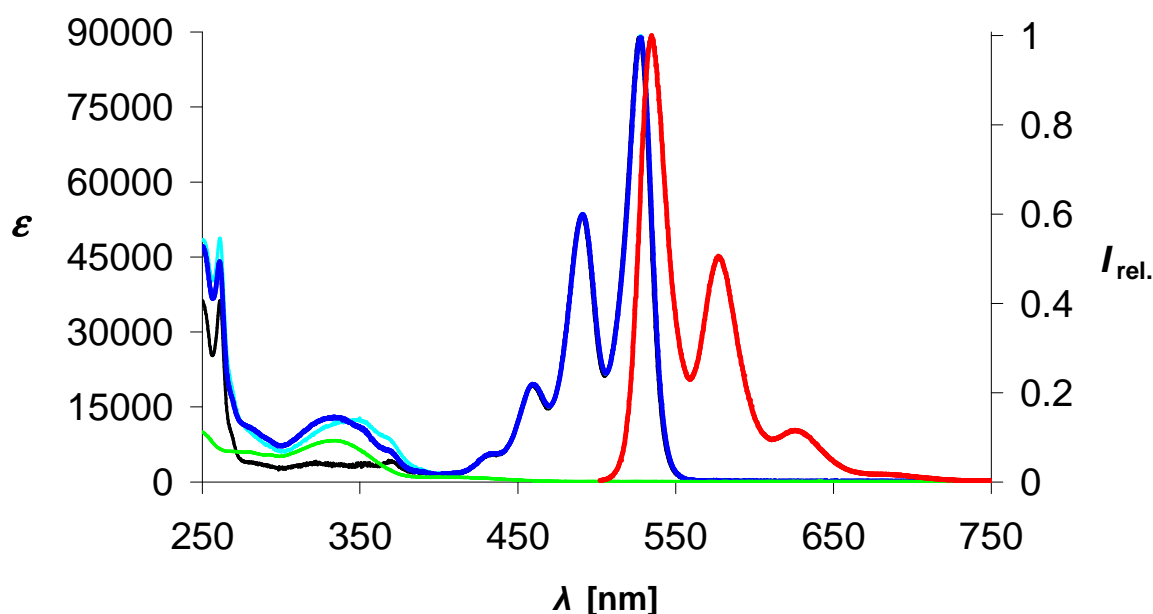


Abbildung 129: Absorptionsspektrum von **90** (blau) und zum Vergleich von **90** (grün), **89** (türkis) und **25** (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **90** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Das Fluoreszenzspektrum zeigt auch hier sowohl bei Anregung des Donors bei 350 nm, als auch bei Anregung des Akzeptors bei 490 nm die Emissionsbanden des Perylenbisimids. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt in beiden Fällen annähernd 100 %, sodass von einem vollständigen Resonanz-Energie-Transfer von der Benzoxadiazol-Einheit auf das Perylenbisimid gesprochen werden kann.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von Verbindung **90** zeigt, dass es sich um überwiegend amorphes Material handelt, das aber, im Gegensatz zu **89**, noch kleine kristalline Bereiche aufweist.

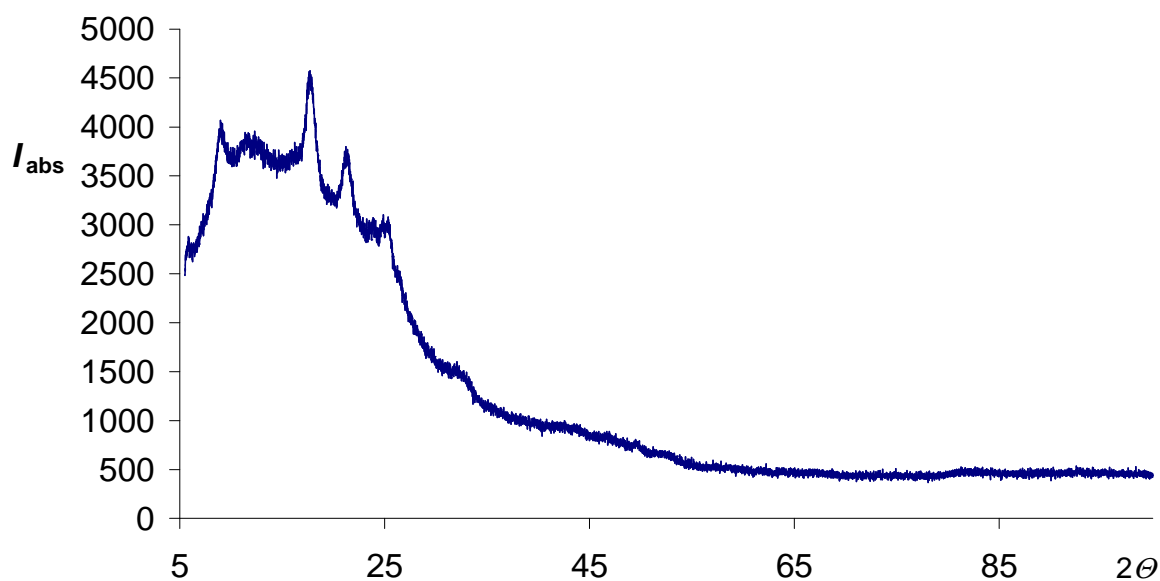


Abbildung 130: Röntgenpulverdiffraktogramm von 90.

Als interessantes Vergleichsmaterial mit veränderter Geometrie des Donors und damit auch veränderter Lage der Dipolmomente zueinander sollte der Bichromophor **92** dargestellt werden und dessen optische und materielle Eigenschaften untersucht werden. Die Substanz war durch eine Kondensationreaktion von **S-13-MIMA** (**6**) mit Amin **88** in Chinolin/Zinkacetat leicht zugänglich.

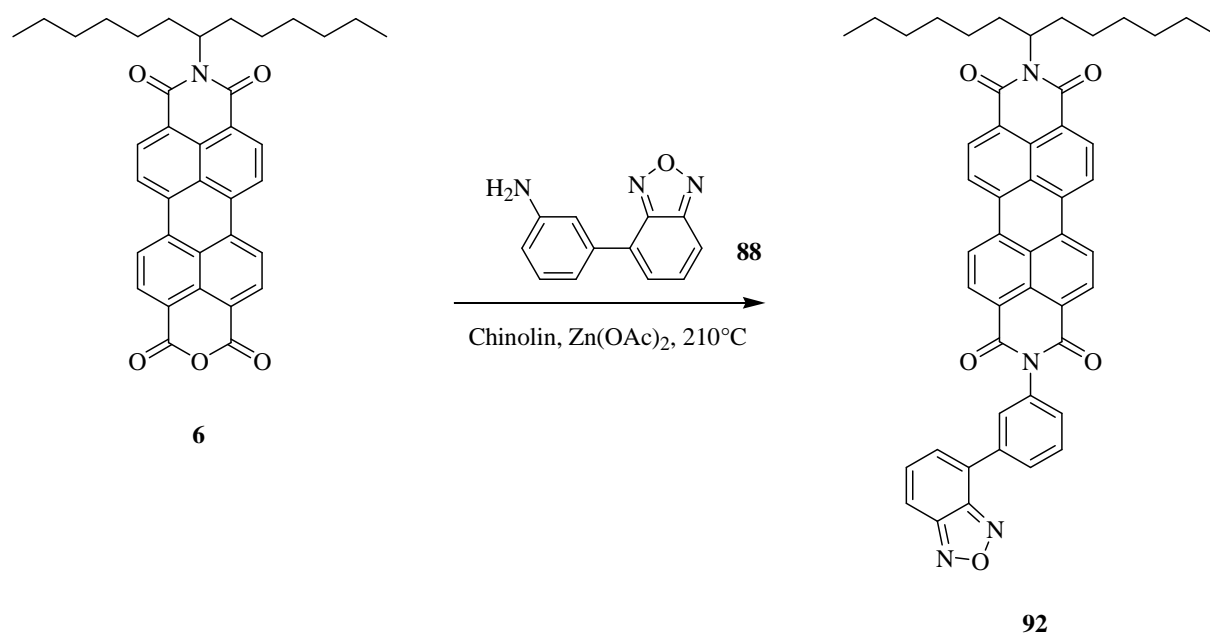


Abbildung 131: Synthese des Farbsystems 92.

Das gewünschte Produkt **92** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 80 % erhalten werden. Die Produktbildung wurde mit Hilfe der massenspektrometrischen Analysemethode **EI** durch eine Hochauflösung des Molekülpeaks bestätigt. Zudem zeigten die Signale der Phenyl-Benzoxadiazol-Einheit neben denen des Perylenbisimids im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum, dass die Verknüpfung der Chromophore erfolgreich war. Signifikant ist im ^1H -NMR-Spektrum das Dublett-von-Dublett-Signal bei 8.08 ppm mit zwei 4J -Kopplungskonstanten des phenylischen Protons zwischen den quartären C-Atomen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die quartären C-Atome des Thiadiazols bei einer chemischen Verschiebung von 149.8 und 148.4 ppm ein Indiz für die Struktur von **92**.

Das UV/Vis-Spektrum von **92** zeigt wie auch bei Verbindung **89** eine Addition der Spektren der Einzelchromophore und ist im Bereich des Donors fast deckungsgleich. Allerdings unterscheidet sich der molare Extinktionskoeffizient von $\varepsilon = 85900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ deutlich von dem der Verbindung **89**. Dies sind vermutlich Anzeichen für eine destruktive excitonische Wechselwirkung der beiden chromophoren Einheiten. Im Fluoreszenzspektrum sind sowohl bei Anregung des Donors bei 350 nm als auch bei der Anregung des Akzeptors bei 491 nm, ausschließlich die Emissionsbanden des Akzeptors detektierbar. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei 350 nm beträgt 85 %, die bei 491 nm 95 %. Diese Messwerte entsprechen in etwa denen von Verbindung **89** und zeigen eine geringe Fluoreszenzlöschung, was auf einen schwach ausgeprägten SET-Mechanismus hindeutet.

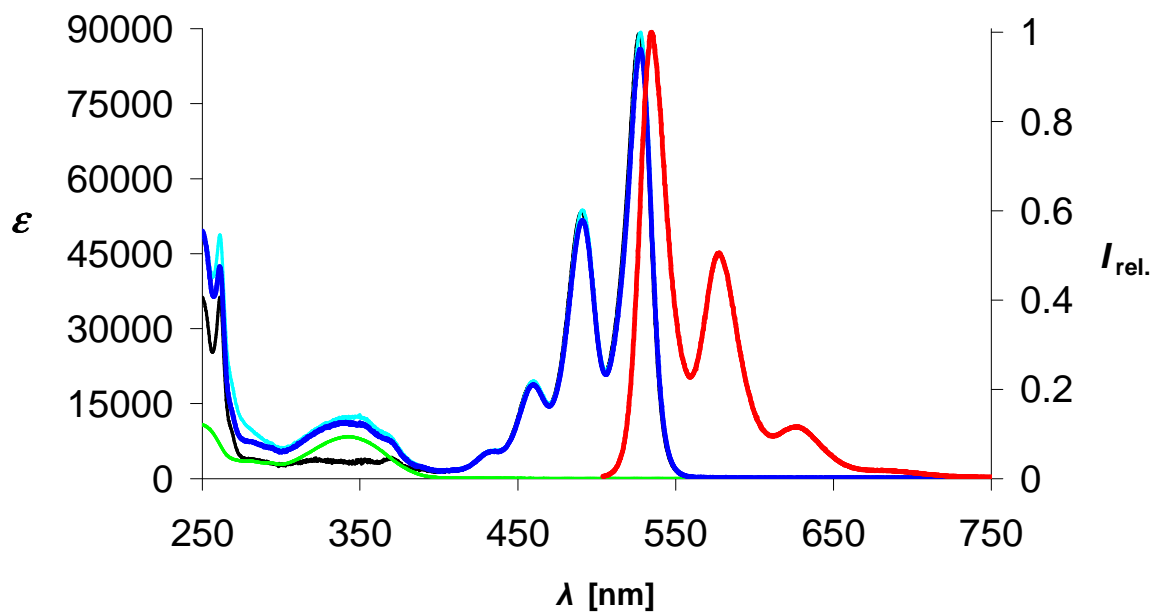


Abbildung 132: Absorptionsspektrum von **92** (blau) und zum Vergleich von **55** (grün), **89** (türkis) und **25** (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **92** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Im Röntgenpulverdiffraktogramm von **92** konnten deutliche Reflexe gefunden werden, die auf Existenz einer Fernordnung im Feststoff hindeuten. Das Material ist kristallin.

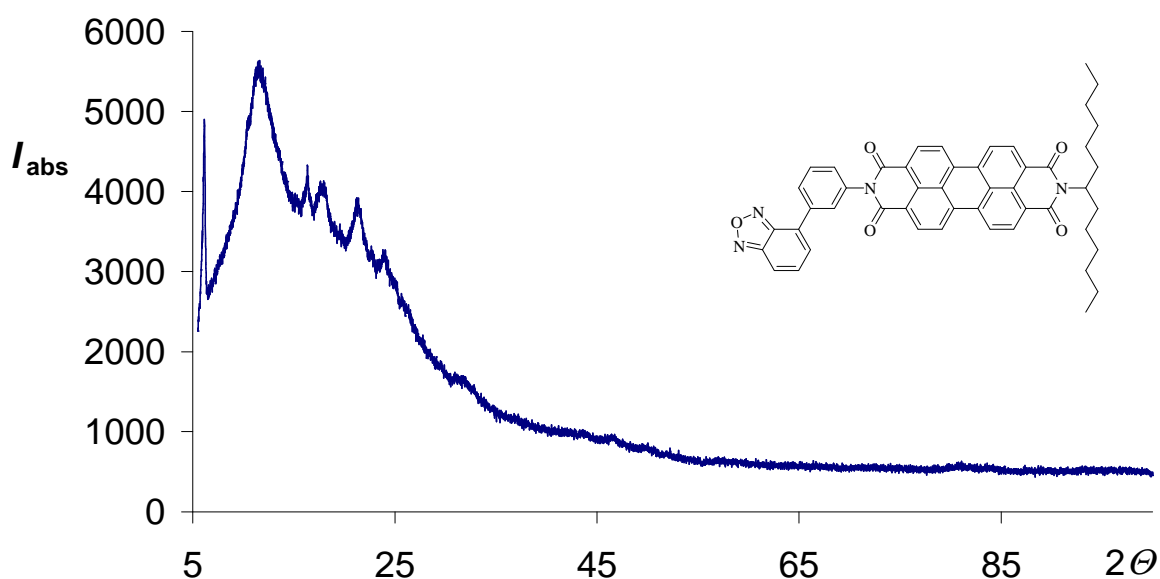


Abbildung 133: Röntgenpulverdiffraktogramm von 92.

Zur Präparation der Benzothiadiazol-Perylenbisimide sollten zwei Reaktionswege beschritten werden. Zum einen die bereits bei Verbindung **81** beschriebene metallorganische Syntheseroute, zum anderen die Darstellung in Kondensationsreaktionen der Arylamino-Derivate des Benzothiadiazols mit **S-13-MIMA (6)** bzw. **S-19-MIMA (19)**.

Für die metallorganische Variante wurde das in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. P. Knochel* entwickelte Zink-Reagenz **80** unter Palladium(0)-Katalyse mit den Perylen-Aryl-Iodiden **93**^{65,66} und **94**^{65,66} umgesetzt.

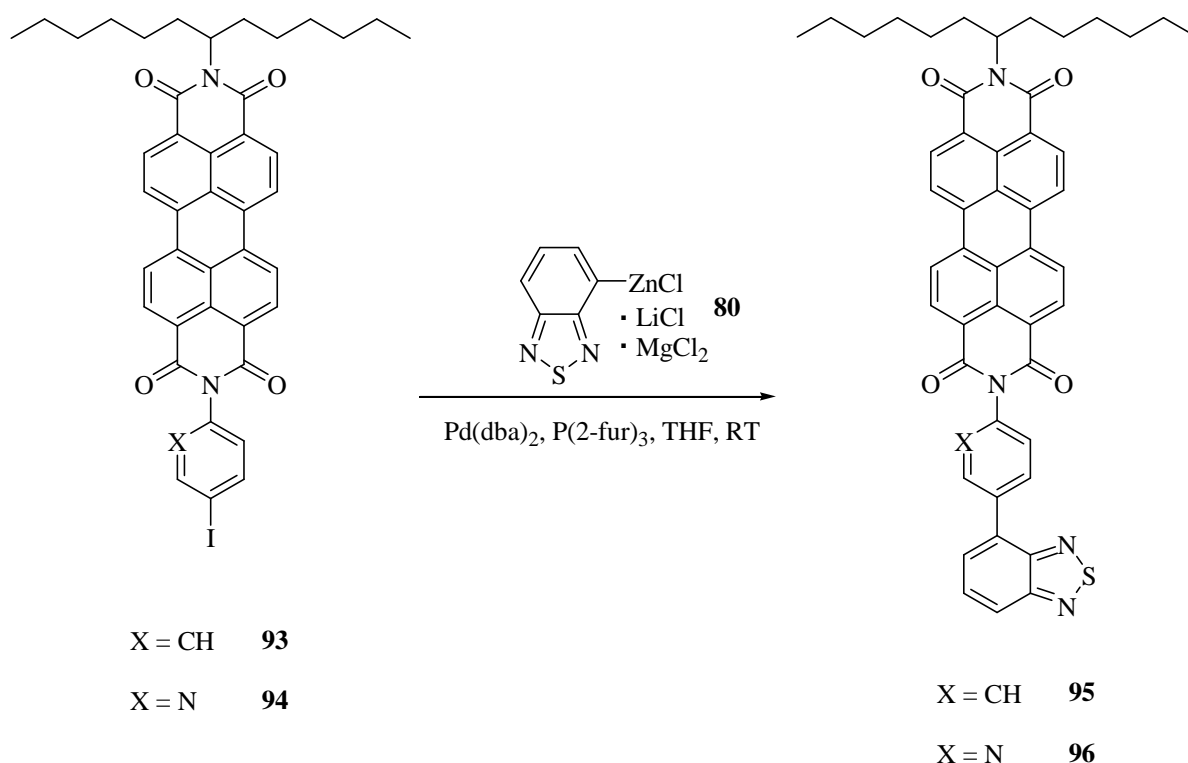


Abbildung 134: Synthese der bichromophoren Farbsysteme **95** und **96**.

Die resultierenden Diaden **95** und **96** konnten nach säulenchromatographischer Reinigung mit 60 und 68 % Ausbeute elementaranalysenrein erhalten werden. Die Bildung beider Substanzen belegten zudem hochauflösende **EI-MS**-Messungen über den Molekülpeak.⁷⁹

Des Weiteren war die Darstellung von **95** mit Hilfe einer Kondensationsreaktion von **S-13-MIMA (6)** und dem Amin **97**^{xxviii} in Chinolin/Zinkacetat erfolgreich, bei der nach säulenchromatographischer Reinigung 71 % des Produkts erhalten werden konnten.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **95** zeigt die Perylen-Signale, sowie die des Phenyl-Benzothiadiazols. Hier zeigen sich die phenylischen Protonen als Dublett-Signale bei 8.18 und 8.53 ppm mit Kopplungskonstanten von 8.3 Hz. Die drei Protonen des Benzothiadiazol-Fragments finden sich als Dublett-Signale bei einer chemischen Verschiebung von 8.05 und 7.81 ppm sowie einem Dublett-von-Dublett-Signal bei 7.73 ppm. Im ¹³C-Spektrum sind die von ihren benachbarten Stickstoff-Atomen stark entschirmten Kohlenstoff-Atome des

^{xxviii} Das Amin **97** wurde von *S. Zimdars* in der Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. P. Knochel* entwickelt.

Thiadiazols bei 155.6 und 153.4 ppm signifikant.

Das UV/Vis-Spektrum zeigt die Summe der Absorptionen beider Chromophore. Im hypsochromen Teil zeigt sich im Bereich von 290 bis 390 nm die Absorption der Phenyl-Benzothiadiazol-Spezies. Dominiert wird das Spektrum von den typischen Schwingungsbanden des Perylenbisimids im bathochromen Teil. Der molare Extinktionskoeffizient von $\varepsilon = 87900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 527.4 nm liegt sehr gut im Bereich der Perylenbisimide **S-13 (3)** und **25**⁴².

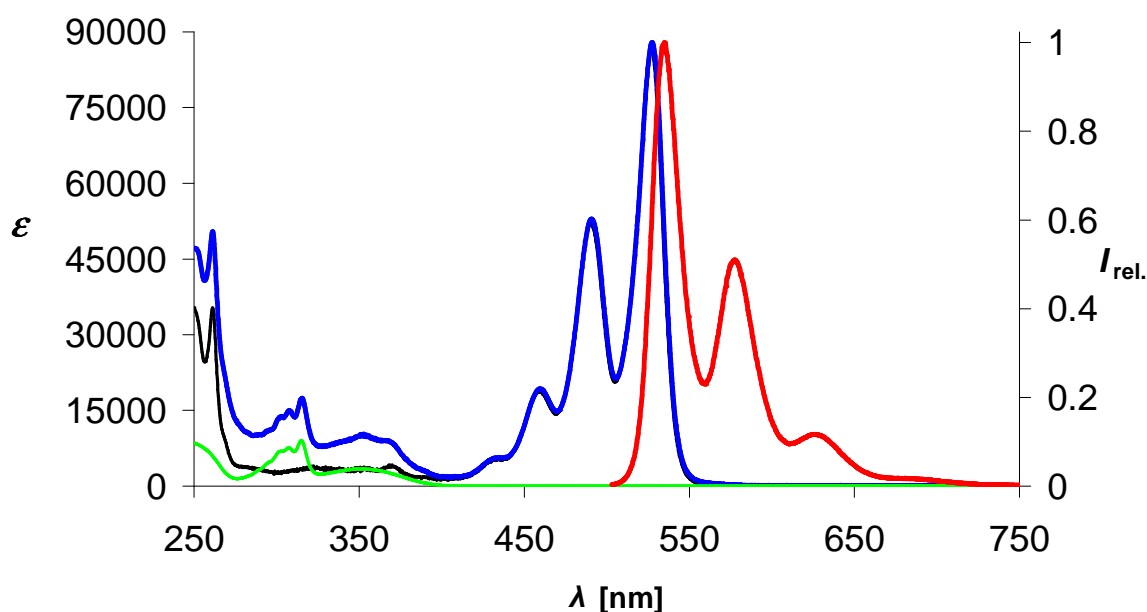


Abbildung 135: Absorptionsspektrum von **95** (blau) und zum Vergleich von **78** (grün) und **25** (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **95** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Im Fluoreszenzspektrum kann sowohl bei Anregung des Donors mit einer Wellenlänge von 353 nm, als auch bei Anregung des Akzeptors mit 491 nm Anregungsstrahlung, ausschließlich das Emissionsspektrum des Akzeptors detektiert werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt in beiden Fällen nahe bei 100 %, was bedeutet, dass ein quantitativer Resonanz-Energie-Transfer von der Phenyl-Benzothiadiazol-Einheit zur Perylenbisimid-Einheit stattfindet. Ein Fluoreszenzanregungsspektrum von **95** bei 577 nm zeigte das Absorptionsspektrum der Diade.

Im Röntgenpulverdiffraktogramm von **95** konnten keine Reflexe, die auf teilkristallines oder

nanokristallines Material hinweisen, gefunden werden, so dass es sich wie auch bei **89** um ein vollständig amorphes Material handelt.

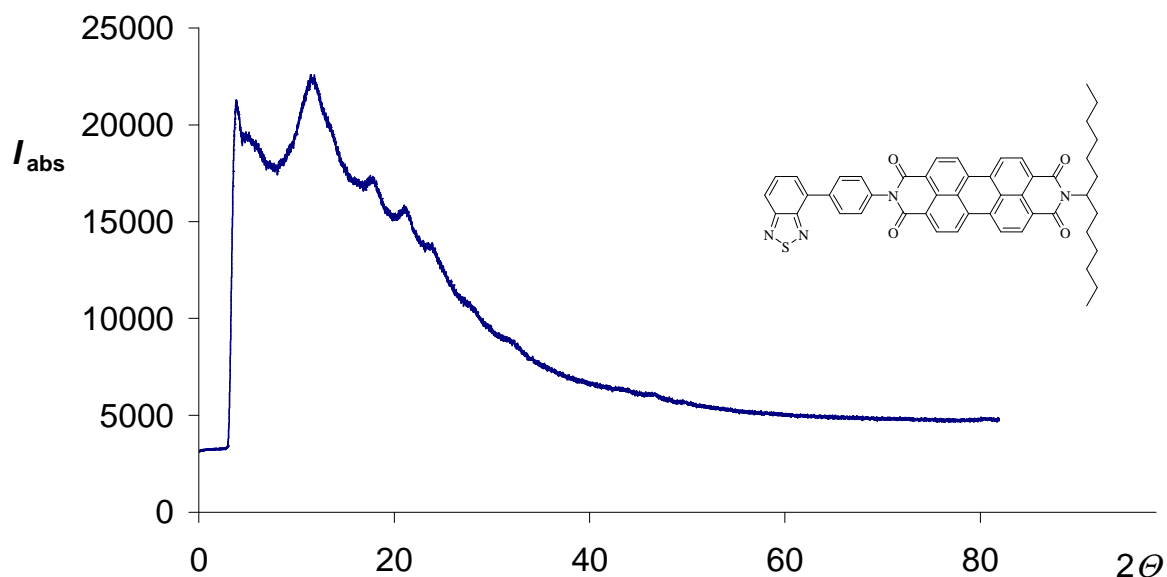


Abbildung 136: Röntgenpulverdiffraktogramm von **95**.

Das in **Abbildung 137** dargestellte Bild von Verbindung **95** in Methanol ähnelt frisch gefälltem Aluminiumhydroxid (linkes Bild). Im rechten Bild ist der trockene Feststoff von Farbstoff **95** abgebildet, dessen Oberfläche glasartig schimmert.



Abbildung 137: links: Substanz **95** in Methanol; rechts: Trockener Feststoff von Verbindung **95**.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Pyridyl-Benzothiadiazol-Perylenbisimids **96** konnte neben dem korrekten elementaranalytischen Befund einen weiteren Beleg für die Bildung der Struktur liefern.

Im tiefen Feld erscheinen neben den Resonanzen der Kernprotonen des Perylenbisimids auch die Signale des heterocyclischen Substituenten. Das dem Hetero-Stickstoffatom benachbarte arylische Proton erscheint als am weitesten tieffeldverschobenes Singulett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 9.26 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Resonanzen der Kohlenstoff-Atome, die zu den Thidiazol-Stickstoffen benachbart liegen bei 155.2 und 153.1 ppm sowie die C-Atome benachbart zum Pyridyl-Stickstoff bei 149.8 und 148.8 ppm.

Das Absorptionsspektrum der Diade **96** zeigt die Addition der Absorptionen der Einzelchromophore. Es ist nahezu deckungsgleich mit dem von Verbindung **95**. Jedoch ist die molare Extinktion der Perylenbisimid-Einheit bei Verbindung **96** etwa höher im Vergleich zu **95** oder **S-13 (3)**. Der molare Extinktionskoeffizient bei 527.4 nm beträgt $91400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dies deutet auf eine konstruktive Excitonen-Wechselwirkung in der Diade hin.

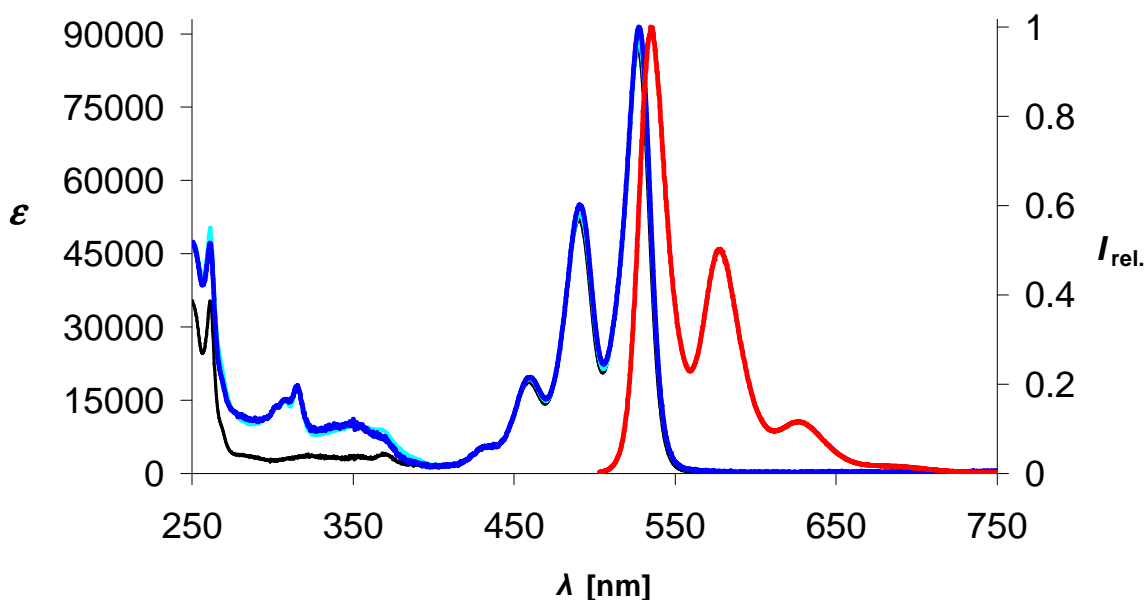


Abbildung 138: Absorptionsspektrum von **96** (blau) und zum Vergleich von **95** (türkis) und **25** (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von **96** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Die Fluoreszenzeigenschaften von **96** unterscheiden sich nicht von denen der Verbindung **95**. Auch hier kann bei Anregung des Donors bei 353 nm ausschließlich die Emission des Akzeptors gemessen werden. Bei den Anregungswellenlängen 353 nm und 491 nm liegt die Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 %. Dies deutet auf eine vollständige Energieübertragung vom Donor- zum Akzeptor-Chromophor hin.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von Verbindung **96** zeigt, dass es sich wie bei **90** um überwiegend amorphes Material handelt, das aber im Gegensatz zu den Verbindungen **89** und **95** noch kleine kristalline Bereiche aufweist. Das Hetero-Stickstoff-Atom bei **96** und **90** bewirkt offensichtlich etwas geordnetere Zustände.

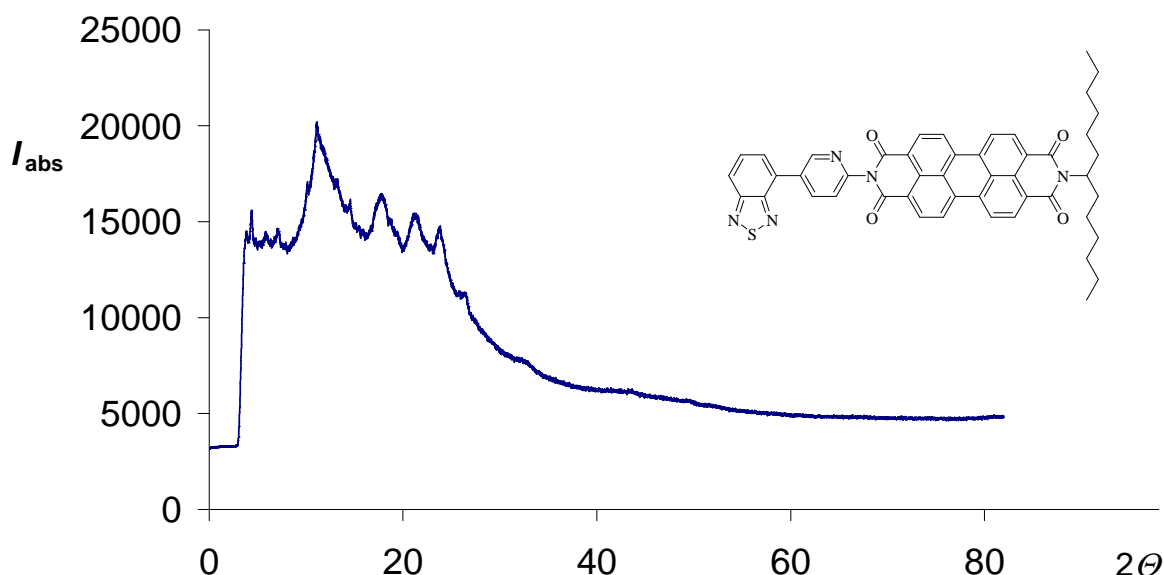


Abbildung 139: Röntgenpulverdiffraktogramm von **96**.

Bedingt durch π -Stacking aufgrund der sehr ausgedehnten aromatischen Systeme neigen viele Perylenbisimide, die nur einen löslichkeitssteigernden Rest besitzen, etwas zu Aggregation. Dies könnte für technische Anwendungen, wie beispielsweise den Prozess des „spin-coatings“ aus konzentrierter Lösung etwaigen hinderlich sein könnte.

Durch Verwendung eines *sek*-C₁₉-Rests kann die Löslichkeit erheblich gesteigert werden, wobei das chromophore System nicht verändert wird.¹⁷

Mittels einer Kondensationsreaktion von Amino-Phenyl-Benzoxadiazol (**97**) mit **S-19-MIMA** (**19**) in Chinolin/Zinkacetat konnte das bichromophore Farbsystem **98** dargestellt werden.

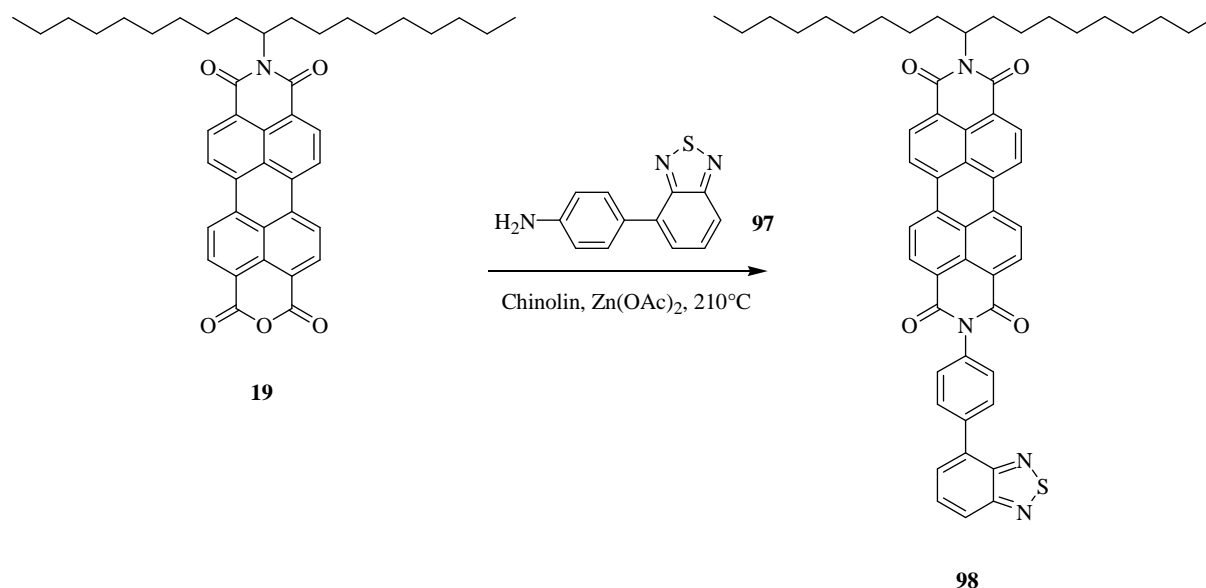


Abbildung 140: Synthese des bichromophoren Farbsystems **98**.

Das Zielprodukt **98** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit 74 % Ausbeute elementaranalysenrein erhalten werden. Die Bildung wurde mit einer Hochauflösung des Molekülpeaks im **EI-MS**-Experiment bestätigt. Zudem belegten die NMR-spektroskopischen Daten die Entstehung der Struktur von Verbindung **98**. Im ¹H-NMR-Spektrum erzeugen die phenylischen Protonen zwei Dublett-Signale bei chemischen Verschiebungen von 8.17 und 7.52 ppm. Die Signale des Benzothiadiazol-Fragments sind wie erwartet fast identisch mit denen von Verbindung **95**. Bei den Protonen in 4- und 6-Position ist jedoch neben der ³J(H,H)-Kopplung noch eine ⁴J(H,H)-Kopplung erkennbar, die bedingt durch die höhere Löslichkeit von **98** aufgelöst werden kann. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt als signifikante Signale die Thiadiazol-C-Atome bei 155.6 und 153.4 ppm.

Das Absorptionsspektrum von **98** zeigt erwartungsgemäß die gleiche Form wie von Verbindung **95**. Der molare Extinktionskoeffizient von $\epsilon = 92500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 527.4 nm ist jedoch etwas höher.

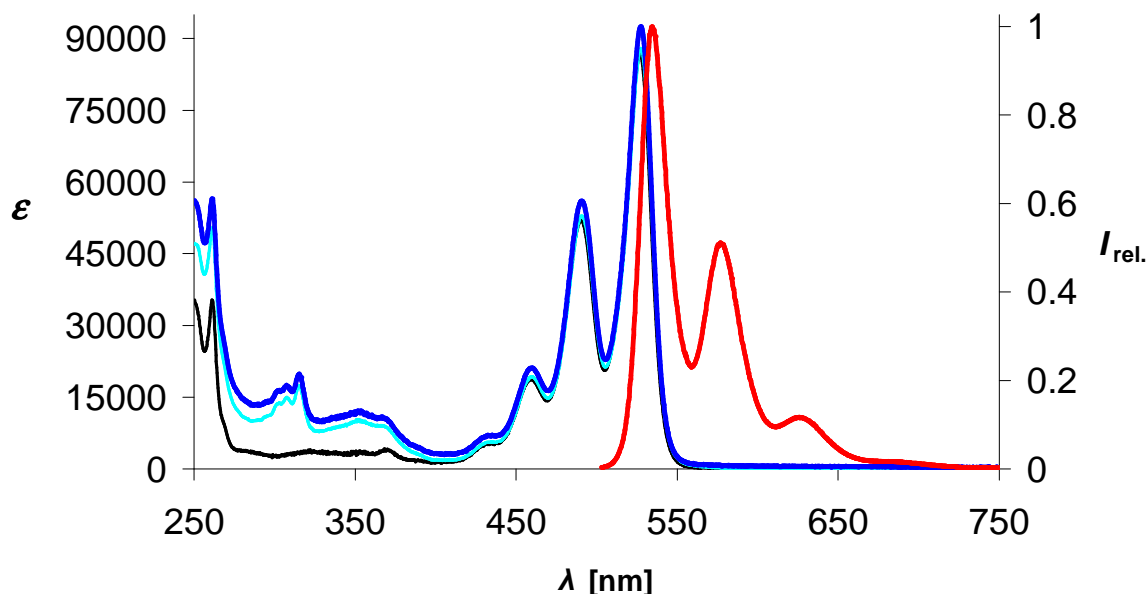


Abbildung 141: Absorptionsspektrum von 98 (blau) und zum Vergleich von 95 (türkis) und 25 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 98 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.

Die Fluoreszenzspektren zeigen bei Anregung des Donors mit 353 nm Anregungswellenlänge ebenso die Emissionsbanden des Akzeptors wie bei 491 nm Anregung. Eine Eigenfluoreszenz der Phenyl-Benzothiadiazol-Einheit kann nicht beobachtet werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute lag in beiden Fällen nahe bei 100 %. Dies beweist auch hier einen quantitativen Resonanz-Energie-Transfer von der Donor-Einheit zum Perylen-Akzeptor.

Bei Betrachtung des Röntgenpulverdiffraktogramms wird ersichtlich, dass keine Reflexe vorhanden sind, die auf eine Fernordnung schließen lassen können. Wie auch bei **90** und **95** handelt es sich um ein vollständig amorphes Material.

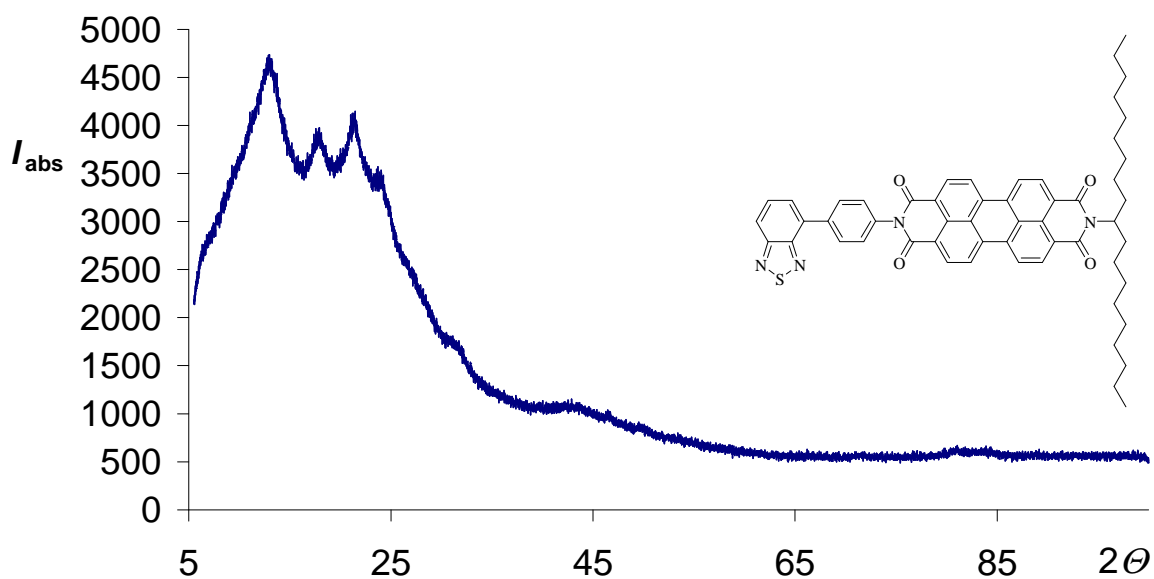


Abbildung 142: Röntgenpulverdiffraktogramm von **98**.

Eine weitere interessante Eigenschaft von **98** konnte nach Zugabe der 30fachen Menge an Methanol zu einer konzentrierten Lösung der Substanz in Dichlormethan beobachtet werden.



Abbildung 143: Substanz **98** in Methanol

Anders als bei fast allen Perylen-Farbstoffen, die im Solvens Methanol nahezu unlöslich sind, fielt die Substanz nicht als Niederschlag aus, sondern bildete eine Suspension von Nanopartikeln im Lösemittel Methanol, die auch nach mehrwöchigem Stehen stabil blieb und dessen Partikel sich nicht absetzten. Dieser Zustand konnte auch nach mehrmaligem partiellem Einengen der Suspension unter stark vermindertem Druck zur Entfernung des restlichen Dichlormethans nicht verändert werden. Eine DLS-Messung^{xxix} ergab erstaunlich kleine Partikelgrößen um 28 nm.

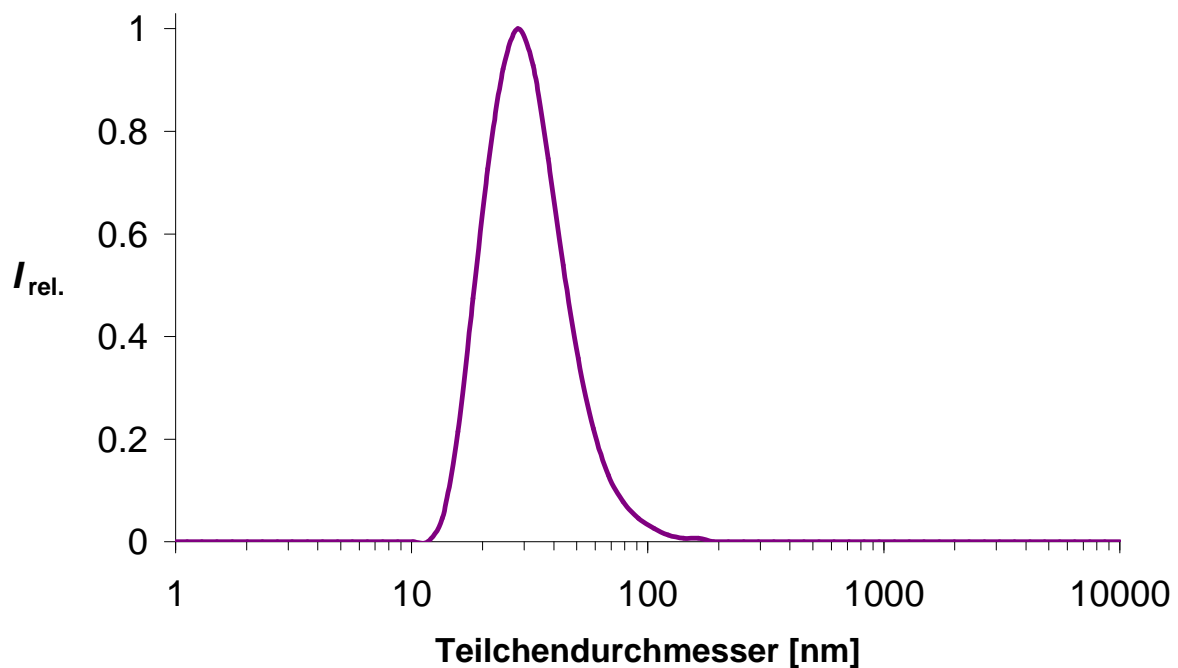


Abbildung 144: Größenverteilung der Nano-Partikel von 98 in Methanol durch DLS-Messung.

Diese Größenverteilung konnte zudem durch eine REM-Aufnahme^{xxx} bestätigt werden.^{xxxi}

^{xxix} DLS: Dynamische Lichtstreuung

^{xxx} REM: Raster-Elektronen-Mikroskop

^{xxxi} An dieser Stelle sei *Benjamin Mandlmeier* von der Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. Thomas Bein* für die Aufnahme der REM-Bilder herzlichst gedankt.

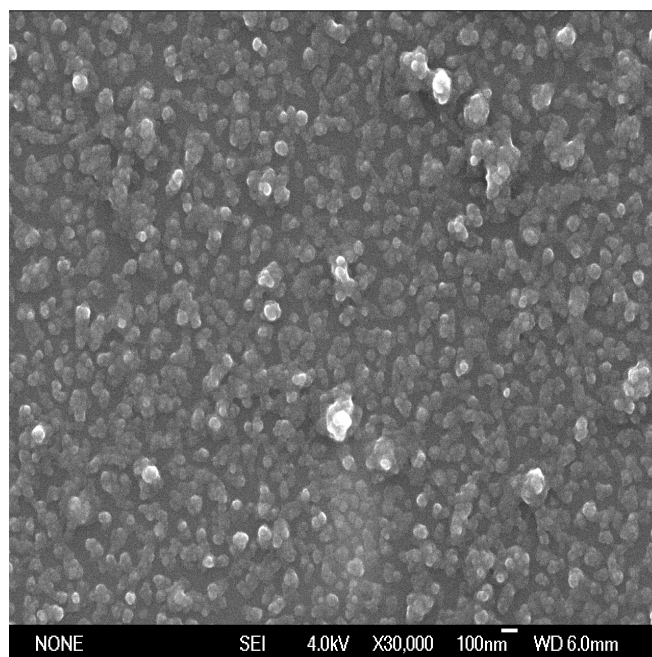


Abbildung 145: REM-Aufnahme der Nano-Partikel von **98** nach Abdampfen des Solvens Methanol.

Als letzte Verbindungsklasse sollten Benzothiadiazol-funktionalisierte Perylenmonoimide synthetisiert werden und deren optische und materielle Struktur analysiert werden. Für die Darstellung der Zielverbindungen wurden metallorganische Synthese-Routen angewandt. Um eine reaktive Stelle für die Kopplung bereitstellen zu können wurden in 9-Position bromierte und iodierte Perylenmonoimid-Spezies eingesetzt.

Durch Umsetzung des *N*-(1-Hexylheptyl)-9-brom-3,4-perylendicarbonsäureimid (**99**) mit dem Organo-Zinkreagens **80** in einer Palladium-katalysierte Kreuzkupplungs-Reaktion mit 2 mol% Pd(OAc)₂ und 4 mol% des Liganden 2-(2',6'-Dimethoxybiphenyl)dicyclohexylphosphin (SPhos) war das Benzothiadiazol-Perylenmonoimid **100** zugänglich.⁷⁹

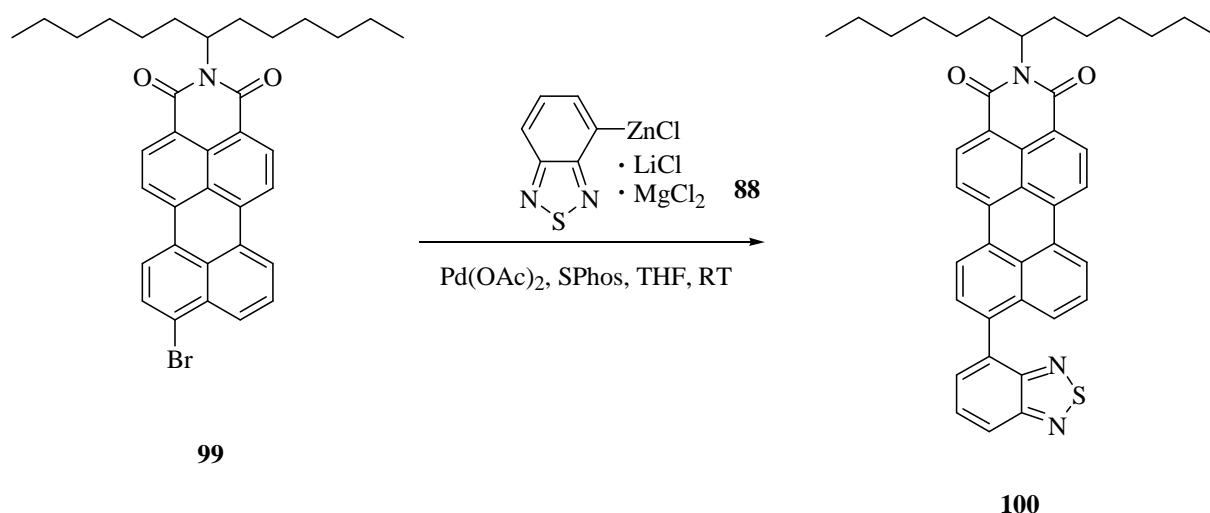


Abbildung 146: Synthese des Farbsystems 100.

Es konnten nach säulenchromatographischer Reinigung 47 % der Zielverbindung **100** elementaranalysenrein erhalten werden. Die Substanz konnte zudem über ein hochaufgelöstes Massenspektrum *via* dem Molekülpeak und über die NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind sowohl die Signale der Perylenmonoimid-Einheit als auch die drei Signale der Benzothiadiazol-Einheit sichtbar. Als signifikantes Signal kann das entschirmte Dublett-von-Dublett-Signal des Protons in 4-Position des Benzothiadiazols bei einer chemischen Verschiebung von 8.17 ppm genannt werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum weisen die quartären C-Atome des Thiadiazols bei 155.1 und 154.3 ppm auf eine erfolgreiche Bildung hin.

Das UV/Vis-Spektrum von **100** zeigt die Summe der Einzelchromophore. Die Absorption des Benzothiadiazols ist im hypsochromen Teil des Spektrums zwischen 280 und 350 nm zu finden. Die Absorption ist im Vergleich zum reinen Perylenmonoimid **20** deutlich verbreitert. Daraus resultiert auch ein bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei 513.3 nm mit einem verglichen mit **20** ($\varepsilon = 31900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) deutlich erhöhtem molaren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 38400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dies ist möglicherweise auf einen konstruktiven Antennen-Effekt durch eine höhere effektive Oszillatorlänge zurückzuführen.

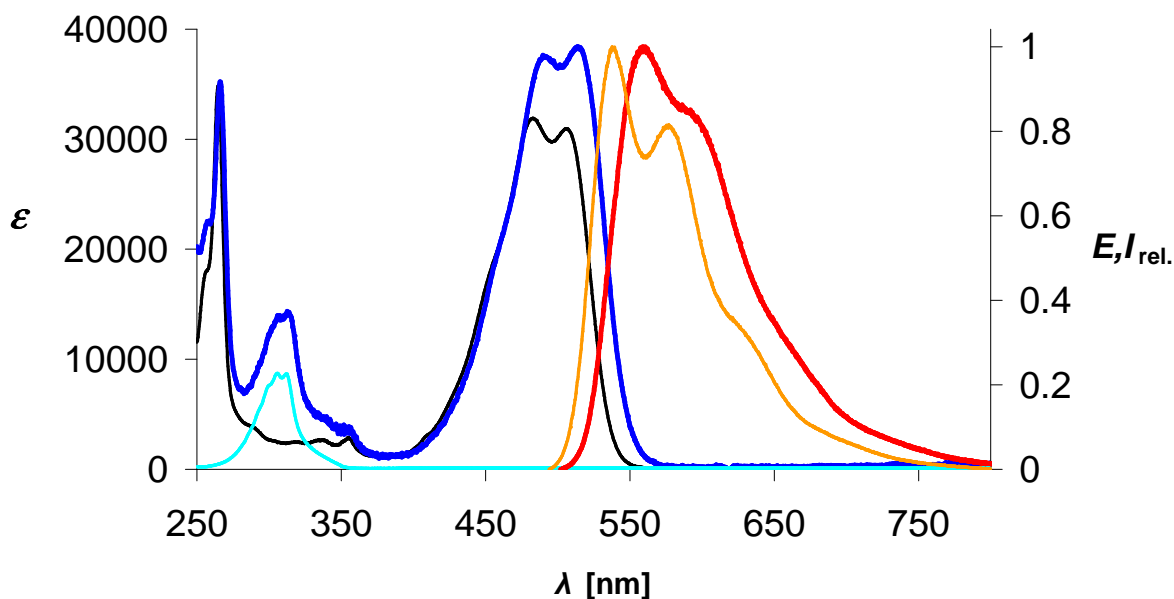


Abbildung 147: Absorptionsspektrum von **100** (blau) und zum Vergleich von **20** (schwarz) (beide linke Ordinate), sowie Absorptionsspektrum von Benzothiadiazol (türkis) und Fluoreszenzspektren von **100** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm) und zum Vergleich **20** (orange, $\lambda_{\text{exc}} = 482$ nm) (alle rechte Ordinate) in Chloroform.

Das Fluoreszenzspektrum von **100** ist im Vergleich zu **20** stark verbreitert sowie durch den Substituenten 20 nm rotverschoben und weist ein Maximum bei 557.3 nm auf. Die Energie des Fluoreszenzlichts reicht bis in den NIR-Bereich. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 90 % bei einer Anregungswellenlänge von 491 nm.

Nach Analyse der Morphologie von Substanz **100** kann eindeutig von kristallinem Material gesprochen werden. Dies wird bei Betrachtung des Röntgenpulverdiffraktogramms deutlich, bei dem einige scharfe Reflexe vorzufinden sind.

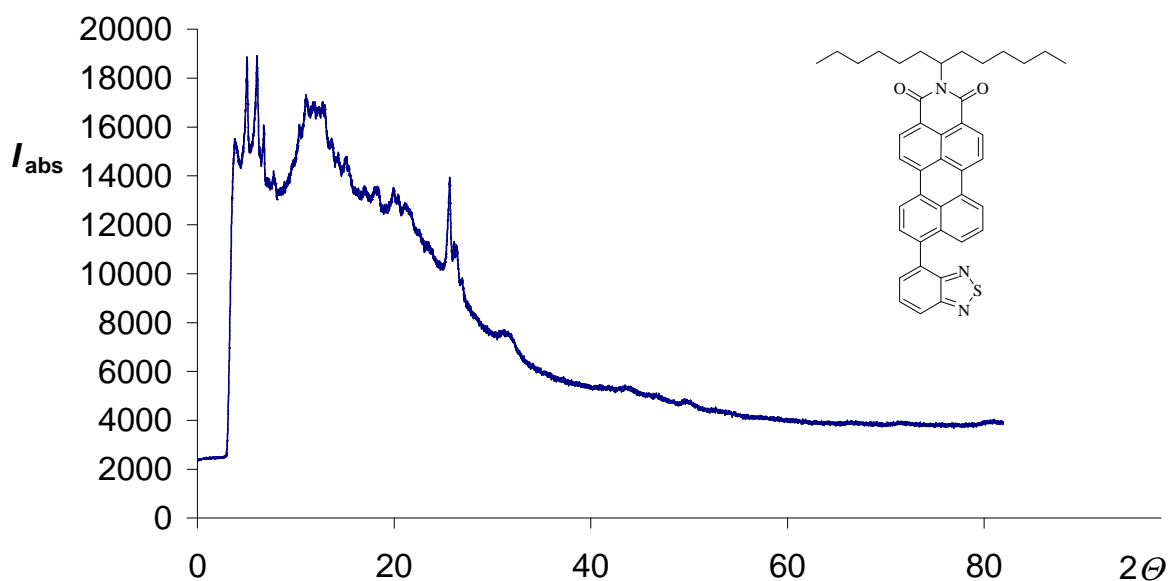


Abbildung 148: Röntgenpulverdiffraktogramm von **100**.

Als letztes bichromophores Farbsystem sollte die, um eine Phenyl-Einheit erweiterte Verbindung **101** synthetisiert werden. Mit der Diade, welche formal aus den beiden Einzel-Chromophoren **55** und **102** zusammengesetzt ist soll neben seinen optischen Eigenschaften auch der Einfluss des Phenyl-Benzothiadiazol-Fragments auf die morphologischen Eigenschaften weiter untersucht werden.

Die Synthese des Zielmoleküls **101** erfolgte auf metallorganischem Weg durch eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion des Zink-Organyls **103** mit *N*-(1-Hexylheptyl)-9-iod-3,4-perylendicarbonsäureimid (**104**), welches durch Monoiodierung von Perylenmonoimid **102** an 9-Position mit elementarem Iod und Orthoperiodsäure in einem Schwefelsäure-Eisessig-Gemisch zugänglich war.

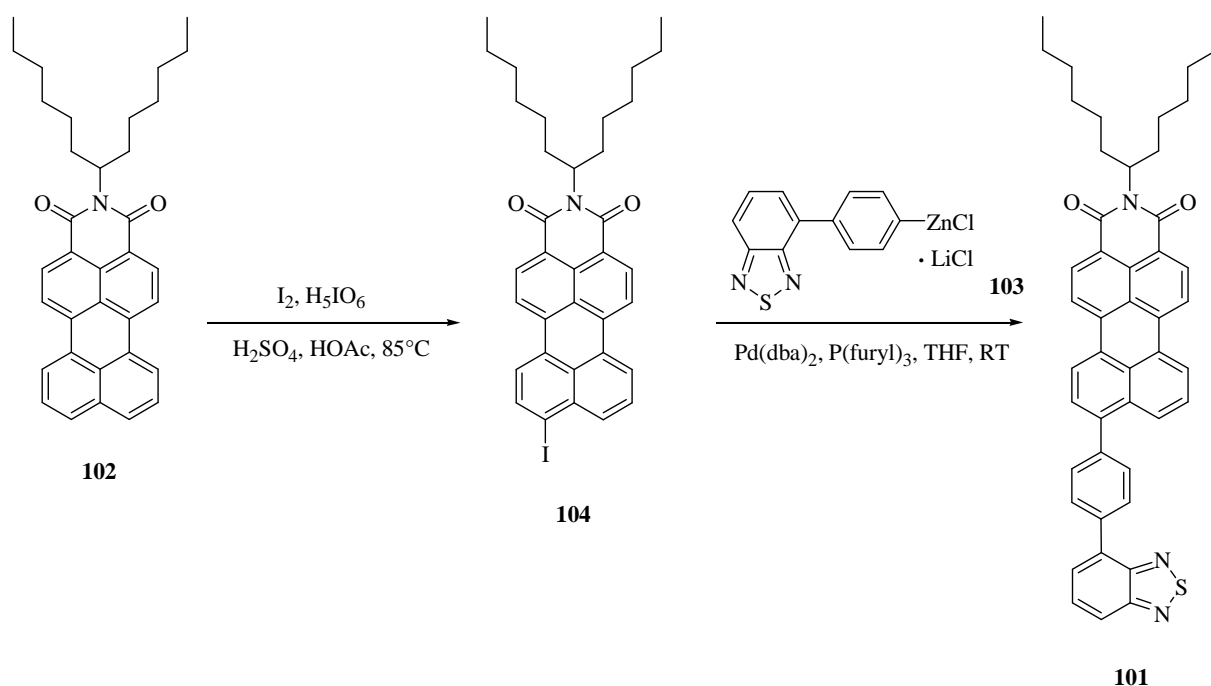


Abbildung 149: Synthese des Farbsystems **101**.

Das gewünschte Produkt konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 7 % elementaranalysenrein erhalten werden. Des Weiteren konnte Verbindung **101** durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum im EI-Experiment und über NMR-spektroskopische Befunde eindeutig nachgewiesen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale des Perylenmonoimids neben denen des Phenyl-Benzothiadiazols vorhanden. Die phenylischen Protonen von Letzerem liefern ein Dublett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 7.71 ppm und ein Multipllett-Signal (da noch überlagert) von 8.14 bis 8.10 ppm. Die Protonen des Benzothiadiazols sind mit drei Dublett-von-Dublett-Signalen bei 8.06 und 7.82 ppm (jeweils 3J - und 4J -Kopplung) sowie bei 7.75 (zweimal 3J -Kopplung) zu finden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die C-Atome des Thiadiazols bei 155.6 und 153.5 charakteristisch für die Bildung.

Das Absorptionsspektrum von Verbindung **101** zeigt im bathochromen Bereich eine im Vergleich zu **100** verbreiterte Absorption mit zwei Maxima bei 502.1 und 518.5 nm. Der molare Extinktionskoeffizient von $\varepsilon = 40200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ für beide Wellenlängen ist noch einmal deutlich höher als der von Verbindung **100**, was mit einer Verlängerung des π -Systems und damit einer höheren effektiven Oszillatorlänge zusammenhängen könnte. Im hypsochromen Bereich sind die Signaturen des Phenyl-Benzothiadiazols erkennbar.

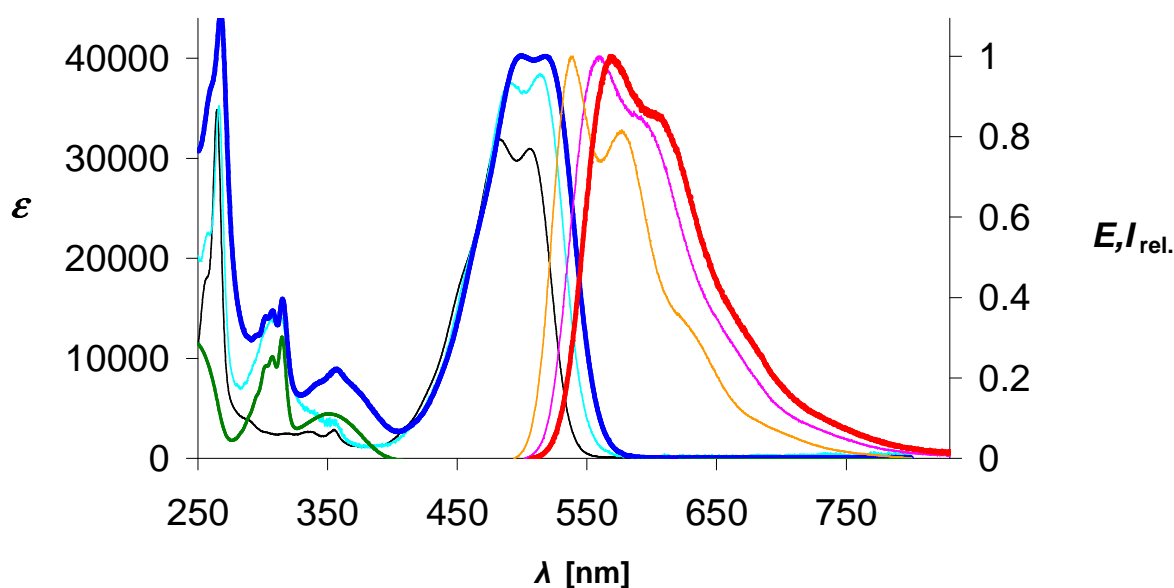


Abbildung 150: Absorptionsspektrum von **101** (**blau**) und zum Vergleich von **20** (schwarz) und **100** (**türkis**) (alle linke Ordinate), sowie Absorptionsspektrum von **78** (**grün**) und Fluoreszenzspektren von **101** (**rot**, $\lambda_{\text{exc}} = 498 \text{ nm}$) und zum Vergleich **20** (**orange**, $\lambda_{\text{exc}} = 482 \text{ nm}$) und **100** (**rosa**) (alle rechte Ordinate) in Chloroform.

Das Fluoreszenzmaximum von Verbindung **101** ist verglichen mit **100** 12 nm rotverschoben, verglichen mit **20** sind 32 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt bei einer Anregungswellenlänge von 498 nm nahezu 100 %.

Im Röntgepulverdiffraktogramm sind keine Reflexe beobachtbar, die auf kristalline Bereiche im Feststoff schließen lassen. Es handelt sich um vollständig amorphes Material. Die Integration des Phenyl-Fragments erbringt hier offensichtlich den gewünschten Effekt. Die Präparation der Probe für die Messung wurde in diesem Falle ohne Schliff Fett durchgeführt, wie am Fehlen des ersten großen Hügels verglichen mit den anderen Diffraktogrammen zu sehen ist. Es sind nur die Folienhügel erkennbar.

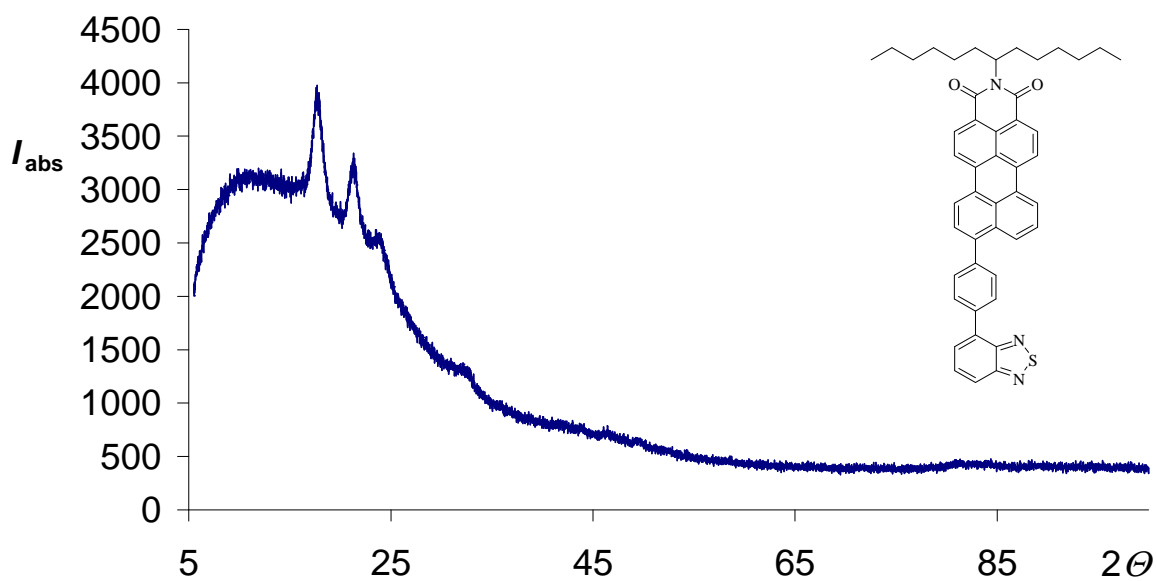


Abbildung 151: Röntgenpulverdiffraktogramm von 101.

Zum Vergleich ist in **Abbildung 152** das Röntgenpulverdiffraktogramm von Verbindung **20** dargestellt. Die zahlreichen Reflexe zeigen deutlich, dass es sich bei **20** um eindeutig kristallines Material handelt.

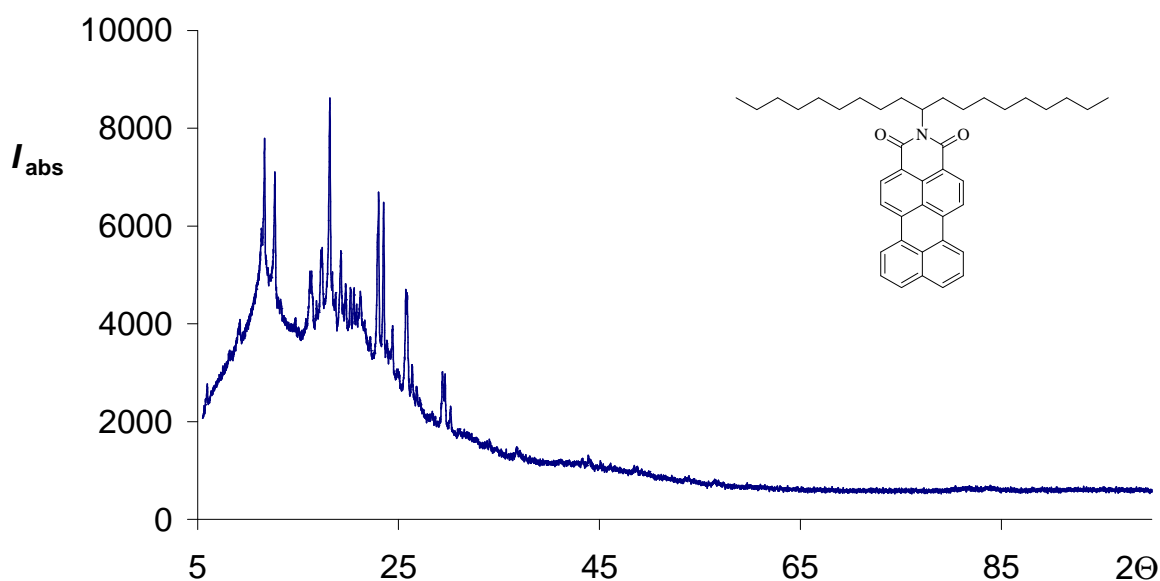


Abbildung 152: Röntgenpulverdiffraktogramm von 20.

Durch die Einführung von Aryl-Benzothiadiazol- und Aryl-Benzoxadiazol-Fragmenten ist es möglich lineare bichromophore Farbsysteme auf Perylenbasis darzustellen, die annähernd quantitativen Resonanz-Energie-Transfer zeigen. Die Geometrie der Donor-Verbindungen ist entscheidend für die Morphologie der Diade.

Für die Darstellung von bichromophoren Farbsysteme auf Perylenbasis mit amorpher Erscheinung ist offensichtlich die Funktionalisierung mit einem Phenyl-Benzoxadiazol- oder Phenyl-Benzothiadiazol-Fragment in linearer Anordnung erforderlich. Die kann anhand der Verbindungen **89**, **95**, **98** und **101** gezeigt werden. Die Einführung eines Hetero-Stickstoff-Atoms in die Donor-Einheit wie bei **90** und **96** geschehen, bewirkt bereits die Tendenz zur Ausbildung einer Fernordnung. Bei nicht-linearer Anordnung der Chromophore neigt das Farbsystem ebenfalls zur Kristallinität, wie bei Verbindung **92** deutlich wird.

3 Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe eines Katalysator-Screenings optimale Bedingungen für die Kondensationsreaktion von primären aromatischen Aminen mit Säureanhydriden von Perylenfarbstoffen gefunden. Auf dieser Basis konnten in Chinolin/Zinkacetat als Lösemittel/Katalysatorsystem viele Aryl-substituierte Perylen- und Terrylenbisimide in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden (2.1). Des Weiteren konnten mit dieser Methode die linear angeordneten bichromophoren Farbsysteme **31**, **33** und **42** synthetisiert werden, die als Eichsubstanzen für Fluoreszenzmessungen, sowie für die Untersuchung von Energieübertragungsmechanismen und excitonischen Effekten Anwendung finden (**Kapitel 2.4**). Die für die Darstellung der Substanzen **33** und **42** notwendige, längerwellig absorbierende Terrylenbisimid-Komponente war durch die Optimierung der metallfreien Kreuzkupplungs-Methode nach *Sakamoto* effizient zugänglich. Hier konnte das symmetrisch substituierte Terrylenbisimid **7** durch Kopplung der Verbindungen **14** und **20** in sehr guter Ausbeute erhalten werden, das durch weitere Funktionalisierung zu den kopplungsfähigen Komponenten **39** und **41** modifiziert wurde. Eine Kopplung von bichromophoren Farbsystemen nach der *Sakamoto*-Methode gelang nicht. (2.22.4).

Durch die Synthese und spektroskopische Untersuchung mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie und der Transienten Absorptionsspektroskopie der Methoxyphenyl-substituierten Perylenbisimide **23** und **24** konnte ein möglicher Mechanismus für die Fluoreszenzlöschung bei Perylenfarbstoffen erarbeitet werden (**Kapitel 2.3**).

Mit den Verbindungen **43**, **48** und **52** gelang die Synthese von drei Benzoperylen-Perylen-Bichromophore mit orthogonal angeordneten Übergangsdipolmomenten. Die Donor-Akzeptor-Systeme zeigten trotz Orthogonalität einen sehr schnellen Resonanz-Energie-Transfer. Trotz gleichen Abstands der Chromophormittelpunkte und ähnlicher Spacer-Geometrie konnten jedoch unterschiedliche Zeitkonstanten des FRET gemessen werden. Daraus ließ sich eine schwingungsvermittelte Dipol-Dipol-Wechselwirkung annehmen, welche durch Messungen unter Temperaturvariation bestätigt wurde. Durch Synthese der Diade **58** mit längerwellig absorbierendem Akzeptorchromophor wurde eine weitere interessante Modellsubstanz für die Untersuchung des Resonanz-Energie-Transfers in orthogonal angeordneten Chromophoren geschaffen. Trotz deutlicher Verkleinerung des Überlappungsintegrals von Donor-Fluoreszenz- und Akzeptor-Absorptionsspektrum konnte eine ähnlich kleine Zeitkonstante des Energietransfers gefunden werden, so dass die Theorie der Energieübertragung nach dem

Förster-Mechanismus zumindest für räumlich sehr nahe stehende Chromophore überarbeitet werden sollte (**Kapitel 2.5**).

Nach Funktionalisierung eines Terrylen- und eines Perylenchromophors mit je einer Spirobifluoren-Einheit konnten die zwei in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen absorbierende Farbsysteme **75** und **76** mit röntgenamorphen Materialeigenschaften erhalten werden (2.6.1).

Durch die Verknüpfung der im kurzwelligen Wellenlängenbereich absorbierenden Fluorophore Aryl-Benzoxadiazol und Aryl-Benzothiadiazol mit chromophoren Einheiten auf Basis der Perylenbisimide wurden spektroskopisch interessante bichromophore Farbsysteme erhalten. Die hochfluoreszierenden linear angeordneten Diaden **89**, **95**, **98** und **101** zeigten darüber hinaus amorphe Stoffeigenschaften, ebenso die orthogonal orientierten Bichromophore **82**, **85** und **86**. Für die Synthese der Verbindungen **81**, **89**, **90** und **100** konnte eine neuartige modifizierte *Negishi*-Kreuzkupplung zur Verknüpfung der chromophoren Einheiten erfolgreich angewendet werden. Alle Verbindungen konnten umfangreich charakterisiert und spektroskopisch untersucht werden (2.6.2).

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Bei luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen, erfolgte die Arbeit mit Hilfe der Schlenktechnik unter Argon-Schutzatmosphäre. Verwendete Spritzen und Kanülen für den Transfer von Lösemitteln und Reaktionsmischungen wurden vor Verwendung ebenfalls mehrmals mit Argon gespült. Der Arbeitsdruck der Feinvakuumanlage, die an der aus Glas gefertigte Schlenkapparatur eingesetzt wurde, konnte auf einen Minimaldruck von bis zu 2×10^{-3} mbar eingestellt werden. Die Reaktionsdurchführung erfolgte in Ein-, Zwei- oder Dreihalskolben, sowie in Schlenkkolben verschiedener Größen und Reaktionsrohren. Für Reaktionen im Synthesemikrowellengerät standen, speziell für dafür angefertigte, Reaktionsrohre mit passender Kunststoff-Verschlusskappe zur Verfügung. Als Inertgas wurde Argon mit einer Reinheit von 4.8 verwendet.

Die Reaktionskontrolle und chromatographische Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgte mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie. Hierzu wurden DC-Fertigplatten „Alugramm SIL G/UV₂₅₄“ (Kieselgel 60; Schichtdicke 0.25 mm) der Firma *Merck* und „Polygram[®] Alox N/UV₂₅₄“ (Aluminiumoxid der Firma Macherey-Nagel, Schichtdicke 0.20 mm) verwendet. Die Reinigung und Isolierung der jeweiligen Reaktionsprodukte erfolgte mittels Säulenchromatographie. Die säulenchromatographische Reinigung der jeweiligen Reaktionsprodukte erfolgte über Kieselgel 60 (grobes Kieselgel: Korngröße zwischen 0.063 und 0.200 mm) oder Kieselgel 40 (feines Kieselgel: Korngröße zwischen 0.040 und 0.063 mm) der Firmen Acros und Merck oder über Aluminiumoxid (basisch) der Firma Fluka, Aluminiumoxid (neutral) der Firmen Macherey-Nagel und Acros sowie Aluminiumoxid (schwach sauer) der Firma Acros als stationäre Phase. Als Laufmittel wurden häufig Chloroform oder Chloroform/Methanol-Mischungen sowie Dichlormethan, Dichlormethan/Methanol oder Toluol verwendet. Alle verwendeten Lösemittel wurden gemäß der allgemein bekannten Verfahren gereinigt bzw. getrocknet.

Die Einwaage der verwendeten Substanzen wurde an einer Analysenwaage PG503 der Firma Mettler Toledo mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg bestimmt.

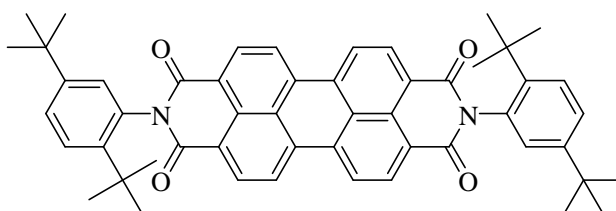
4.2 Analytik

- ❖ **IR-Spektroskopie:** Perkin Elmer BX II FT-IR mit ATR-Einheit.
- ❖ **NMR-Spektroskopie:** Varian Mercury 200, Varian VXR 400S, Bruker, AMX 600.
- ❖ **UV/VIS-Spektroskopie:** Bruins Instruments Omega 20, Varian Cary 5000.
- ❖ **Fluoreszenzspektroskopie:** Varian Cary Eclipse.
- ❖ **Massenspektrometrie:** Finnigan MAT 95Q, JEOL JMS-700, Bruker Daltonics autoflex II.
- ❖ **Schmelzpunktbestimmung:** Büchi 535 melting point.
- ❖ **Elementaranalyse:** Elementar EL, Elementar micro cube.
- ❖ **Röntgendiffraktometrie:** Huber G670 Guinier imaging plate Diffraktometer Cu-K α 1 ($\lambda = 154.051$ pm), STOE Stadi P Diffraktometer Cu-K α 1 ($\lambda = 154.051$ pm).

4.3 Synthesevorschriften für die dargestellten Verbindungen

4.3.1 Synthese von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Chromophoren im Rahmen der Syntheseoptimierungen aus den Kapiteln 2.1 und 2.2

4.3.1.1 2,9-Bis-(2,5-di-*tert*-butyl-phenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (2)³⁷



Es wurden Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**1**) (39.2 mg, 100 μmol), 2,5-Di-*tert*-butylanilin (**8**) (50.0 mg, 220 μmol) und Zinkacetat (1.8 mg, 10 μmol) in Chinolin (1.0 mL) 1 h bei 220°C gerührt.

Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1 mL Ethanol und 5 mL 2 M Salzsäure beendet, die Suspension in einen Erlenmeyerkolben überführt und 1 h bei Raumtemperatur mit 150 mL 2 M Salzsäure gerührt und 2 h stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit dreimal 10 mL 2 M Salzsäure und dreimal 30 mL dest. Wasser gewaschen und 18 h im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent.

Ausbeute: 40 mg (52 %) roter Feststoff.

R_f -Wert (CH_2Cl_2): 0.5

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3655 (w), 2960 (m), 2926 (m), 2870 (m), 2358 (w), 1707 (s), 1669 (s), 1594 (s), 1579 (m), 1505 (w), 1462 (w), 1431 (w), 1400 (m), 1354 (s), 1344 (s), 1254 (m), 1198 (w), 1178 (w), 1138 (w), 1138 (w), 1123 (w), 970 (w), 854 (w), 818 (w), 811 (m), 751 (w), 732 (w), 652 (w), 634 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 8.81-8.73 (m, 8 H, CH_{arom.}Perylen), 7.63 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 7.51 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 7.05 (s, 2 H, CH_{arom.}), 1.34 (s, 18 H, 6×CH₃), 1.29 ppm (s, 18 H, 6×CH₃).

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 459.2 (0.22), 490.4 (0.60), 527.2 nm (1.00).

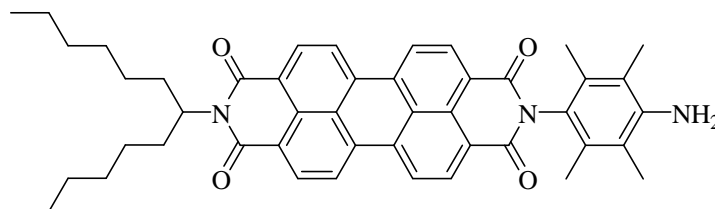
Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 534.3 (1.00), 576.6 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0139, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 766 (4) [M^+], 709 (100) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$].

HRMS (C₄₃H₄₀N₂O₄):
Ber. 766.3771;
Gef. 766.3769 Δ = - 0.0002.

4.3.1.2 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (12)⁶¹



Es wurden unter Argon 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-diamin (**11**) (197 mg, 1.20 mmol), 9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**6**) (230 mg, 400 μ mol), Zinkacetat (14.8 mg, 80 μ mol) und Chinolin (4 mL) 4 h bei 210°C gerührt.

Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (basisch) mit CHCl₃/Methanol = 80:1 als Eluent, dann über Kieselgel mit CHCl₃/Methanol = 40:1 als Eluent.

Ausbeute: 250 mg (87 %) roter Feststoff.

***R_F*-Wert (CHCl₃/MeOH = 40:1):** 0.4

Schmelzpunkt: > 300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3482 (w), 3395 (w), 2953 (m), 2924 (m), 2856 (m), 2363 (w), 1698 (s), 1653 (s), 1592 (s), 1577 (s), 1507 (w), 1458 (w), 1432 (m), 1405 (m), 1346 (m), 1328 (s), 1250

(m), 1198 (w), 1174 (m), 1138 (w), 1107 (w), 962 (w), 855 (w), 839 (w), 810 (m), 802 (w), 748 (m), 722 (w), 671 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.78-8.66 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom. Perylen}}$), 5.22-5.16 (m, 1 H, CH), 3.71 (br, 2 H, NH_2), 2.29-2.21 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.16 (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$), 2.06 (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$), 1.91-1.83 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.38-1.19 (m, 16 H), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 163.5, 143.4, 135.0, 134.5, 132.0, 131.2, 130.8, 130.1, 129.6, 126.8, 126.5, 124.3, 123.4, 123.2, 123.1, 118.9, 54.8, 32.4, 31.8, 29.2, 26.9, 22.6, 15.1, 14.0, 13.9 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 458.6 (0.22), 490.6 (0.60), 527.2 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 535.8 (1.00), 575.7 nm (0.56).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0164$, Referenz: **S-13 (3)** mit $\Phi = 1.00$): < 0.01 .

MS (DEP/EI) m/z (%): 719 (100) [M^+], 538 (40) [$M^+ + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 391 (29) [$M^+ + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}$].

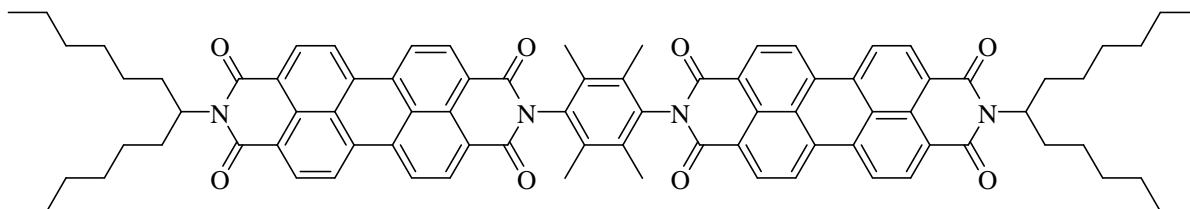
HRMS ($\text{C}_{47}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4$):

Ber.	719.3723;	
Gef.	719.3729	$\Delta = 0.0006$.

$\text{C}_{47}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4$ (719.4):

Ber.	C 78.41	H 6.86	N 5.84;
Gef.	C 78.22	H 6.89	N 5.78.

4.3.1.3 9,9'-(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylen)bis(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (13)²⁹



Es wurden unter Argon 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (**12**) (32 mg, 44 μ mol), 9-(1-Hexylheptyl)-1H-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10(9H)-tetraon (**6**) (23 mg, 40 μ mol), Zinkacetat (1.5 mg, 8 μ mol) und Chinolin (1 mL) 4 h bei 220°C gerührt. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 150 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 150 mL 2 M Salzsäure, 150 mL dest. Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 80:1$ als Eluent, dann Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 40:1$ als Eluent.

Ausbeute: 24 mg (47 %) roter Feststoff.

R_f -Wert ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 30:1$): 0.5

Schmelzpunkt: > 300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2953$ (w), 2924 (m), 2855 (w), 1694 (s), 1654 (s), 1592 (s), 1578 (m), 1506 (w), 1457 (w), 1433 (m), 1404 (m), 1338 (m), 1250 (s), 1198 (w), 1176 (m), 1126 (w), 1107 (w), 1018 (w), 964 (w), 860 (m), 842 (m), 811 (s), 802 (w), 746 (s), 722 (w), 665 cm^{-1}

(w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.86-8.65 (m, 16 H, $\text{CH}_{\text{arom. Perylen}}$), 5.23-5.18 (m, 2 H, CH), 2.30-2.21 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.15 (s, 12 H, $4\times\text{CH}_3$), 2.06 (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$), 1.92-1.83 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.39-1.19 (m, 32 H, $16\times\text{CH}_2$), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 12 H, $4\times\text{CH}_3$).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.8 (33900), 491.4 (100200), 528.9 nm (187400).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 533.0 (1.00), 575.7 nm (0.56).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0140$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

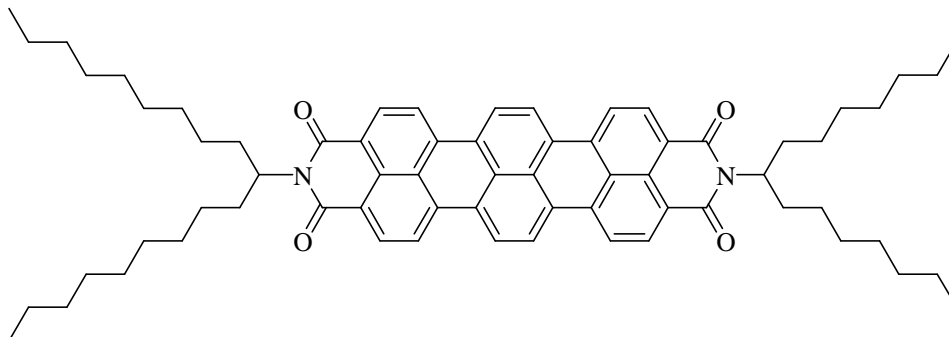
MS (MALDI): (Matrix: Anthracen) m/z : 1275 [$M^+ + 1$].

MS (FAB+) m/z (%): 1275 [$M^+ + \text{H}$], 1092 [$M^+ + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

HRMS ($\text{C}_{84}\text{H}_{83}\text{N}_4\text{O}_8$):	Ber.	1275.6133;	
	Gef.	1275.6224	$\Delta = 0.0091$.

$\text{C}_{84}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_8$ (1274.6):	Ber.	C 79.09	H 6.48	N 4.39;
	Gef.	C 78.66	H 6.43	N 4.29.

4.3.1.4 2-(1-Heptyloctyl)-11-(1-nonyldecyl)-benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-def:10,9,8-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (16)



Es wurden unter Argon-Schutzgas *t*BuOK (0.10 g, 0.90 mmol), Diazabicyclo[4.3.0.]non-5-en (149 mg, 1.20 mmol) und Toluol (1.0 mL) vorgelegt und 15 min bei 130°C gerührt. Anschließend wurden 2-(1-Nonyldecyl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**14**) (93 mg, 0.20 mmol) und 2-(1-Heptyloctyl)-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**15**) (53 mg, 0.10 mmol) in 1 mL Toluol gelöst und zu der Reaktionslösung langsam über 15 min hinzutropft. Die Reaktionslösung färbte sich dabei dunkelblau. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 130°C gerührt.

Die Reaktion wurde durch Abkühlen und Zugabe von 2 M HCl (80 mL) beendet. Die schwarzblaue Reaktionsmischung wurde dreimal mit 20 mL Chloroform extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit Chloroform als Eluent.

Ausbeute: 47 mg (48 %) tiefblauer Feststoff.

***R_F*-Wert (CHCl₃):** 0.8

Schmelzpunkt: 114°C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 8.58-8.26 (m, 12 H, CH_{arom}, Terrylen), 5.24-5.17 (m, 2 H, 2×CH), 2.31-2.23 (m, 4 H, β -CH₂), 1.95-1.86 (m, 4 H, β -CH₂), 1.41-1.16 (m, 56 H, 28×CH₂), 0.82 ppm (t, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, 12 H, 4×CH₃).

UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 554.9$ (22700), 599.3 (65300), 652.2 nm (129400).

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}}) = 667.2$ (1.00), 730.8 nm (0.47).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 599$ nm, $E_{599 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0102$, Referenz: **7** mit $\Phi = 0.94$): 0.94.

MS (DEP/EI) m/z (%): 991 (34) [$M^+ + H$], 514 (40) [$M^+ - C_{15}H_{30} - C_{19}H_{38}$].

HRMS (C₆₈H₈₃N₂O₄):

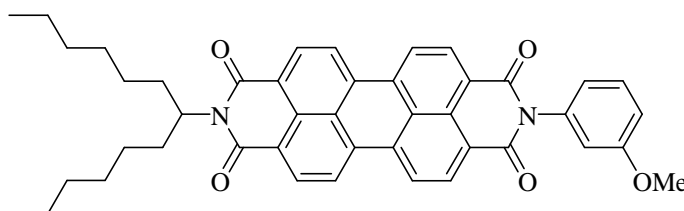
Ber.	991.6353;	
Gef.	991.6394	$\Delta = 0.0041$.

C₆₈H₈₂N₂O₄ (990.6):

Ber.	C 82.38	H 8.34	N 2.83
Gef.	C 82.07	H 8.47	N 2.80.

4.3.2 Synthese von Farbsystemen zur Untersuchung des Mechanismus der Fluoreszenzlöschung in methoxyphenyl-substituierten Perylenbisimiden

4.3.2.1 2-(3-Methoxyphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (23)⁴²



Es wurden unter Argon *m*-Anisidin (194 mg, 1.58 mmol), 9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**6**) (460 mg, 800 μ mol), Zinkacetat (30 mg, 0.16 mmol) und Chinolin (7 mL) 5 h bei 210°C gerührt.

Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 700 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 24 h im Trockenschrank bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit CHCl₃/MeOH = 80:1 als Eluent.

Ausbeute: 476 mg (88 %) roter Feststoff.

***R_F*-Wert (CHCl₃/MeOH = 60:1):** 0.5

Schmelzpunkt: > 300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 (w), 2924 (m), 2856 (w), 1696 (s), 1658 (s), 1594 (s), 1577 (m), 1506 (w), 1487 (w), 1456 (w), 1435 (w), 1404 (m), 1345 (s), 1320 (w), 1256 (s), 1214 (w), 1180 (m), 1125 (w), 1110 (w), 1035 (w), 966 (w), 858 (m), 810 (s), 796 (s), 778 (m), 764 (w), 744 (s), 704 (w), 686 (m), 638 (w), 609 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.74-8.62 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom. Perylen}}$), 7.51-7.47 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.06 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 8.5 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 2.5 \text{ Hz}$, $^5J(\text{H,H}) = 0.9 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.96-6.93 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.91-6.90 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.22-5.15 (m, 1 H, CH), 3.85 (s, 3 H, O- CH_3), 2.29-2.20 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.91-1.83 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.38-1.20 (m, 16 H, $8\times\text{CH}_2$), 0.82 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 163.5, 160.5, 136.1, 135.1, 134.3, 131.8, 130.1, 129.8, 129.5, 126.7, 126.4, 123.3, 123.0, 120.7, 115.0, 114.2, 55.4, 54.8, 32.4, 31.7, 29.2, 26.9, 22.6, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.0 (18800), 490.0 (52600), 526.7 nm (88300).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534.5 (1.00), 577.5 nm (0.51).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $E_{490 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0142$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.77.

MS (DEP/EI) m/z (%): 678 (51) [M^+], 496 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

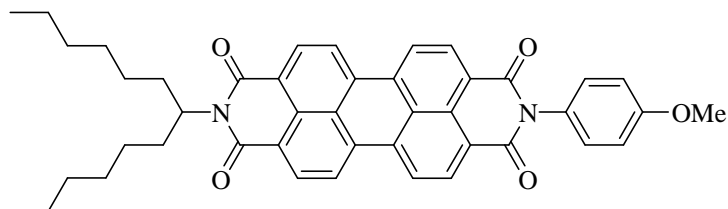
HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_5$):

Ber.	678.3094;	
Gef.	678.3097	$\Delta = 0.0003$.

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_5$ (678.3):

Ber.	C 77.85	H 6.24	N 4.13;
Gef.	C 78.06	H 6.32	N 4.15.

4.3.2.2 2-(4-Methoxyphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (24)⁴²



Es wurden unter Argon *p*-Anisidin (195 mg, 1.58 mmol), 9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**6**) (460 mg, 800 μ mol), Zinkacetat (37 mg, 0.20 mmol) und Chinolin (7 mL) 6 h bei 210°C gerührt.

Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 700 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 24 h im Trockenschrank bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ = 80:1 als Eluent.

Ausbeute: 504 mg (93 %) roter Feststoff.

R_f -Wert ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ = 60:1): 0.4

Schmelzpunkt: > 300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (w), 2925 (m), 2856 (w), 1697 (s), 1655 (s), 1594 (s), 1577 (m), 1510 (s), 1484 (w), 1459 (w), 1434 (w), 1404 (m), 1342 (s), 1301 (m), 1249 (s), 1176 (m), 1145 (w), 1124 (w), 1107 (w), 1030 (m), 966 (m), 849 (m), 832 (m), 809 (s), 794 (s), 744 (s), 704 (w), 694 (w), 638 (w), 616 (w), 607 cm^{-1} (w).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.73-8.62 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom. Perylen}}$), 7.28 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.9 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.09 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.9 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.21-5.16 (m, 1 H, CH), 3.89 (s, 3 H, O- CH_3), 2.28-2.22 (m, 2 H, β - CH_2), 1.91-1.85 (m, 2 H, β - CH_2), 1.38-1.19 (m, 16 H, $8\times\text{CH}_2$), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 163.8, 159.7, 135.0, 134.3, 131.8, 131.1, 129.8, 129.5, 127.5, 126.6, 126.4, 123.4, 123.2, 123.0, 114.8, 55.5, 54.8, 32.4, 31.7, 29.2, 26.9, 22.6, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.0 (19200), 490.2 (52100), 526.6 nm (86900).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534.3 (1.00), 577.5 nm (0.52).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0159, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.08.

MS (DEP/EI) m/z (%): 678 (51) [M^+], 496 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

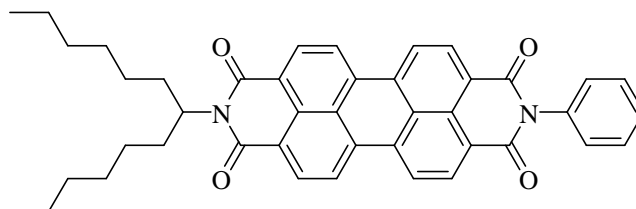
HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_5$):

Ber.	678.3094;	
Gef.	678.3098	Δ = 0.0004.

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_5$ (678.3):

Ber.	C 77.85	H 6.24	N 4.13;
Gef.	C 77.80	H 6.17	N 4.13.

4.3.2.3 2-Phenyl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (25)⁴²



Es wurden unter Argon Anilin (74 mg, 0.80 mmol), 9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**6**) (115 mg, 200 μ mol), Zinkacetat (7.4 mg, 40 μ mol) und Chinolin (1.8 mL) 4 h bei 220°C gerührt.

Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 16 h im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit CHCl₃/Methanol = 80:1 als Eluent, dann über Kieselgel mit CHCl₃ als Eluent.

Ausbeute: 115 mg (89 %)

***R_f*-Wert (CHCl₃):** 0.3

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 (w), 2924 (m), 2856 (w), 2362 (w), 1697 (s), 1656 (s), 1594 (m), 1577 (m), 1505 (m), 1490 (w), 1457 (w), 1434 (w), 1404 (m), 1374 (w), 1344 (s), 1255 (s), 1180 (m), 1145 (w), 1126 (w), 1109 (w), 1028 (w), 966 (w), 848 (w), 861 (w), 838 (w), 810 (s), 746 (s), 700 (m), 690 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 8.74-8.63 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom. Perylen}}$), 7.60-7.57 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.53-7.50 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.37-7.35 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.21-5.16 (m, 1 H, CH), 2.28-2.22 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.91-1.85 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.38-1.19 (m, 16 H, $8\times\text{CH}_2$), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2\times\text{CH}_2$).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.2 (0.22), 490.2 (0.60), 526.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534.6 (1.00), 575.4 (0.50), 624.6 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0132$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 648 (28) [M^+], 466 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

HRMS ($\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$):

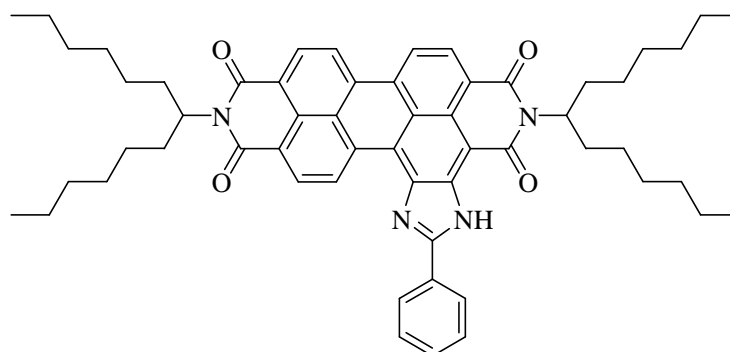
Ber.	648.2988;	
Gef.	648.2979	$\Delta = -0.0009$.

$\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$ (648,3):

Ber.	C 79.60	H 6.21	N 4.32;
Gef.	C 79.53	H 6.22	N 4.30.

4.3.3 Synthese von linear angeordneten hetero-bichromophoren Farbsystemen

4.3.3.1 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10- d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H;11H)-tetraon (4)^{16,53}



Es wurden 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**) (2.00 g, 2.65 mmol) und Natriumamid (2.00 g, 51.3 mmol) in Benzonitril (250 mL) suspendiert und 3 h bei 165°C gerührt.

Die blaue Lösung wurde nach leichtem Abkühlen mit 2 M HCl (200 mL) versetzt und anschließend mit Chloroform extrahiert (3 x 200 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationverdampfer entfernt. Überschüssiges Benzonitril wird destillativ entfernt (35°C; 6.0×10^{-1} mbar). Der Rückstand wurde in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. Das Rohprodukt wurde abgesaugt und über Nacht bei 80°C getrocknet.

Das Produkt wurde in wenig Chloroform aufgenommen mit Methanol gefällt und abgesaugt.

Ausbeute: 1.23 g (53 %) dunkelroter metallisch glänzender Feststoff.

R_f -Wert (CHCl₃/*iso*-Hex 3:1): 0.8

Schmelzpunkt: > 300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3411(w), 2953 (m), 2922 (m), 2854 (m), 1688 (s), 1656 (m), 1640 (s), 1623 (s), 1608 (m), 1591 (s), 1534 (m), 1485 (m), 1455 (m), 1432 (m), 1412 (m), 1395 (m), 1375 (m), 1342 (s), 1330 (s), 1305 (m), 1256 (m), 1219 (m), 1179 (m), 1120 (m), 1054 (m), 1025 (m), 982 (m), 872 (m), 841 (m), 810 (m), 775 (m), 749 (m), 727 (m), 684 (m), 633 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 11.56 (s, 1 H, NH), 10.80 (d, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{arom.OBISIM}), 8.84-8.76 (m, 1 H, CH_{arom.OBISIM}), 8.73-8.67 (m, 3 H, CH_{arom.}), 8.62 (d, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{arom.OBISIM}), 8.36-8.37 (m, 2 H, CH_{arom.}), 7.69-7.67 (m, 3 H, CH_{arom.}), 5.31-5.20 (m, 2 H, 2×CH), 2.35-2.27 (m, 4 H, 2×β-CH₂), 1.96-1.87 (m, 4 H, 2×β-CH₂), 1.40-1.22 (m, 32 H, 16×CH₂), 0.83 (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27.0°C): δ = 164.6, 163.7, 157.3, 143.9, 139.0, 135.2, 134.7, 132.0, 129.5, 128.9, 127.6, 127.6, 126.7, 126.7, 125.5, 125.3, 123.7, 122.8, 122.3, 77.1, 54.7, 32.4, 31.7, 29.1, 27.0, 22.6, 13.8 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 379.7 (9500), 397.5 (9600), 439.8 (13600), 463.5 (14900), 505.8 (15900) 542.9 (47900), 587.5 nm (91800).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 596.8 (1.00), 649.0 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 543 nm, $E_{543 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0125, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI) *m/z* (%): 870.5 (100) [*M*⁺], 688.3 (8.4) [*M*⁺ – C₁₃H₂₆], 506.1 (68) [*M*⁺ – C₂₆H₅₂].

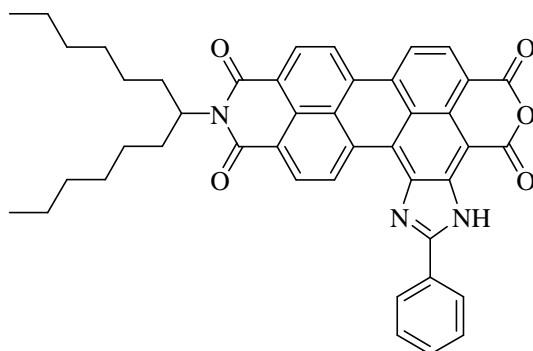
HRMS (C₅₇H₆₆N₄O₄):

Ber.	870.5084;	
Gef.	870.5073	Δ = 0.0011.

C₅₇H₆₆N₄O₄ (870.5):

Ber.	C 78.59	H 7.64	N 6.43;
Gef.	C 78.52	H 7.69	N 6.38.

4.3.3.2 OBISIM-MIMA (30)⁵³



Es wurden 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-[*d'e'f'*]]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*;11*H*)-tetraon (500 mg, 574 μmol) in 50 mL *tert*-Butanol unter Argon auf 110°C erhitzt. Nach 1.5 h Rühren wurde fein gemörstertes 85 %iges KOH (0.94 g, 14 mmol) zugesetzt und 3 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurden 130 mL eines Gemisches von 2 M Salzsäure/Eisessig (1:1) zugegeben. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt, mit je 200 mL 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und bei 110°C zwei Tage getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit Toluol/Aceton/Eisessig 12:1:0.12 als Eluent.

Ausbeute: 225 mg (65 %) dunkelroter Feststoff.

R_f -Wert (Toluol/Aceton/HOAc = 12:1:0.12): 0.8

Schmelzpunkt: > 300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3614 (w), 3420 (w), 3096 (w), 2922 (m), 2854 (m), 1764 (m), 1726 (m), 1687 (m), 1639 (m), 1622 (m), 1590 (s), 1532 (m), 1484 (m), 1471 (m), 1455 (m), 1413 (m), 1373 (m), 1338 (m), 1319 (s), 1299 (s), 1253 (s), 1228 (m), 1208 (m), 1184 (m), 1154 (m), 1130 (m), 1050 (m), 1023 (s), 997 (m), 952 (m), 920 (m), 889 (m), 870 (m), 840 (m), 809 (m), 779 (m), 767 (m), 738 (s), 706 (m), 686 (s), 639 cm^{-1} (m).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 11.37 (s, 1 H, NH), 10.46 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.65-8.58 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.51 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.44 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.42-8.41 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.23-8.21 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.73-7.66 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.29-5.20 (m, 1 H, CH), 2.38-2.29 (m, 2 H, CH_2), 2.03-1.97 (m, 2 H, CH_2), 1.47-1.33 (m, 8 H, CH_2), 1.33-1.25 (m, 8 H, CH_2), 0.85 ppm (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 6 H, CH_3).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 159.7, 157.6, 157.5, 144.1, 138.5, 136.0, 132.7, 132.6, 130.9, 129.4, 127.3, 127.3, 126.6, 126.4, 123.4, 122.1, 121.6, 118.1, 117.5, 54.6, 45.6, 41.2, 34.6, 32.2, 31.9, 31.7, 29.7, 29.3, 27.2, 27.1, 24.2, 22.5, 13.9 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 445.0 (13100), 468.7 (15400), 510.3 (14800), 544.4 (38900), 587.5 nm (65800).

MS (DEP/EI) m/z (%): 689.3 (43) [M^+], 507.1 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 435.1 (39) [$M^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$].

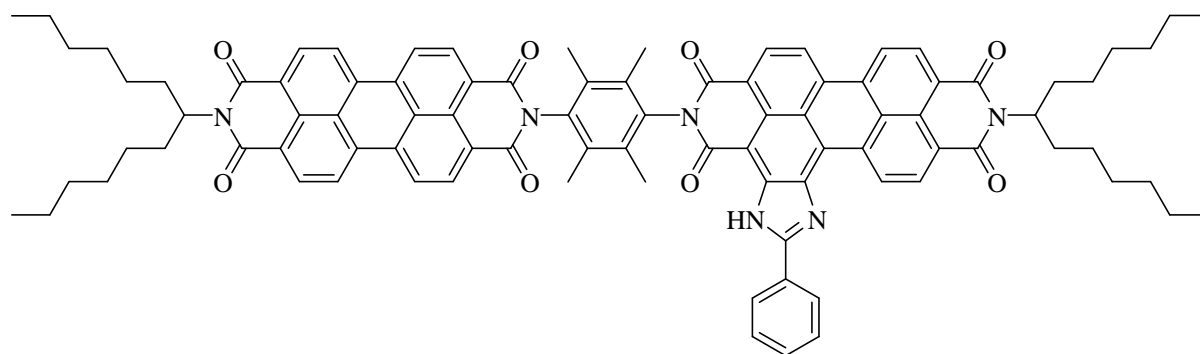
HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_5$):

Ber.	689.2890;	
Gef.	689.2896	$\Delta = 0.0006$.

$\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_5$ (689.3):

Ber.	C 76.61	H 5.70	N 6.09;
Gef.	C 76.04	H 5.73	N 6.08.

4.3.3.3 2-{2-(1-Hexylheptyl)-9-ylanthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon}-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-11-(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*;11*H*)-tetraon (31)



Es wurden unter Argon 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**12**) (54 mg, 75 μmol), **OBISIM-MIMA** (**30**) (34 mg, 50 μmol), Zinkacetat (1.8 mg, 10 μmol) und Chinolin (1 mL) 15 h bei 220°C und 200 W Mikrowellenstrahlung gerührt.

Die tiefviolette Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 80:1$ als Eluent, dann über Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 40:1$ als Eluent, dann über Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 120:1$ als Eluent.

Ausbeute: 11 mg (16 %) dunkelroter Feststoff.

R_f -Wert ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 50:1): 0.8

Schmelzpunkt: > 300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921 (m), 2854 (m), 1698 (m), 1661 (m), 1591 (s), 1405 (m), 1333 (s), 1251 (s), 1192 (m), 840 (m), 809 (s), 745 (s), 660 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 11.62 (s, 1 H, NH), 10.96 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{arom.OBISIM}), 8.96 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{arom.OBISIM}), 8.84-8.79 (m, 4 H, CH_{arom.OBISIM}), 8.72-8.71 (m, 8 H, CH_{arom.Perylen}), 8.42-8.41 (m, 2 H, CH_{arom.}), 7.72- 7.67 (m, 3 H, CH_{arom.}), 5.31-5.25 (m, 1 H, CH_{OBISIM}), 5.26-5.18 (m, 1 H, CH_{Perylen}), 2.38-2.33 (m, 2 H, β -CH₂), 2.31-2.24 (m, 2 H, β -CH₂), 2.19 (s, 6 H, 2×CH₃), 2.17 (s, 6 H, 2×CH₃), 1.98-1.92 (m, 2 H, β -CH₂), 1.91-1.85 (m, 2 H, β -CH₂), 1.44-1.21 (m, 32 H, 16×CH₂), 0.84 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2×CH₃), 0.84 ppm (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27.0°C): δ = 163.1, 163.0, 162.8, 162.7, 144.2, 135.6, 135.2, 134.4, 134.3, 134.0, 132.8, 132.6, 132.6, 132.6, 132.3, 132.0, 132.0, 131.3, 130.2, 129.8, 129.6, 129.5, 128.1, 1227.8, 127.8, 127.1, 126.8, 126.6, 126.5, 123.7, 123.3, 123.1, 123.0, 122.8, 121.6, 121.6, 114.7, 110.0, 104.6, 54.8, 32.4, 31.8, 31.7, 29.7, 29.7, 29.7, 29.3, 29.3, 29.2, 29.2, 26.9, 22.6, 22.6, 15.4, 15.3, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 371.9 (11900), 395.6 (10500), 461.6 (21300), 491.2 (55100), 526.7 (71700), 528.4 (94500), 590.1 nm (101100).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 599.9 (1.00), 653.0 nm (0.47).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 564 nm, $E_{564 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0036, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 527 nm, $E_{527 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0121, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.94.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0071, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.83.

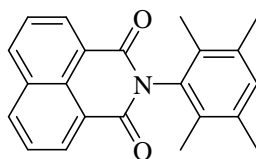
MS (DEP/EI) m/z (%): 1391 (4) [M^+].

MS (MALDI): (Matrix: Anthracen) m/z : 1391 [M^+].

MS (FAB): 1391 [M^+].

HRMS (C₉₁H₈₆N₆O₈):	Ber.	1391.6586;	
	Gef.	1391.6520	$\Delta = -0.0066$.

4.3.3.4 2-(2,3,5,6-Tetramethylphenyl)benzo[de]isochinolin-1,3-dion (34)



Es wurden unter Argon 2,3,5,6-Tetramethylanilin (**37**) (30 mg, 0.20 mmol), Benzo[de]isochromen-1,3-dion (**17**) (52 mg, 0.26 mmol), Zinkacetat (7.4 mg, 40 μ mol) und Chinolin (2.0 mL) 5 h bei 210°C gerührt.

Die leicht bräunliche Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:2 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 24 h im Trockenschrank bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (kurze Säule) mit Chloroform als Eluent.

Ausbeute: 46 mg (70 %) farbloser Feststoff.

R_f -Wert (CHCl₃): 0.5

Schmelzpunkt: 267-268°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3003 (w), 2920 (w), 2864 (m), 2855 (m), 1701 (s), 1662 (s), 1626 (w), 1585 (s), 1512 (w), 1482 (w), 1461 (w), 1437 (w), 1406 (w), 1372 (m), 1357 (s), 1348 (s), 1300 (w), 1270 (w), 1239 (s), 1191 (m), 1168 (w), 1117 (w), 1106 (w), 1075 (w), 1026 (w), 998 (w), 950 (w), 895 (m), 867 (w), 851 (m), 837 (w), 802 (w), 783 (s), 738 (w), 715 (m), 691 (w), 672 cm⁻¹ (w).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.66 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.1 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Naphtalimid}}$), 8.28 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.0 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Naphtalimid}}$), 7.80 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Naphtalimid}}$), 7.07 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.28 (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$), 2.00 ppm (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 163.7, 134.5, 134.2, 133.6, 132.2, 131.8, 131.6, 130.9, 128.8, 127.0, 122.8, 20.1, 14.2 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 335.2 nm (14600).

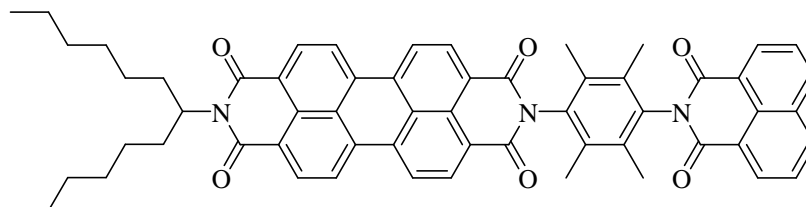
Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 335 nm, $E_{335 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0176, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 329 (100) [M^+], 314 (58) [$M^+ - \text{CH}_3$].

HRMS ($\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_2$):	Ber.	329.1416;	
	Gef.	329.1409	Δ = -0.0007.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (329.1):	Ber.	C 80.22	H 5.81	N 4.25;
	Gef.	C 80.00	H 5.79	N 4.23.

4.3.3.5 2-[4-(1,3-Dioxo-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-2-(3*H*)-yl)-2,3,5,6-tetramethylphenyl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (32)



Es wurden unter Argon 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**12**) (504 mg, 700 μ mol), Benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (**17**) (490 mg, 2.45 mmol), Zinkacetat (40 mg, 0.20 mmol) und Chinolin (5 mL) 6 h bei 220°C gerührt.

Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 100 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 150 mL 2 M Salzsäure, 150 mL dest. Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird 2 d im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit CH₂Cl₂ als Eluent, dann über Kieselgel mit CHCl₃/MeOH = 80:1 als Eluent.

Ausbeute: 353 mg (56 %) roter Feststoff.

***R_F*-Wert (CHCl₃/MeOH = 80:1):** 0.3

Schmelzpunkt: > 300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1708 (m), 1667 (s), 1626 (w), 1586 (w), 1512 (w), 1489 (w), 1466 (w), 1447 (m), 1435 (m), 1372 (w), 1351 (s), 1298 (s), 1284 (w), 1263 (w), 1237 (s), 1204 (w), 1191

(s), 1150 (m), 1125 (w), 1112 (m), 1070 (w), 1026 (w), 1004 (w), 982 (w), 952 (w), 943 (w), 920 (w), 898 (m), 880 (w), 864 (w), 848 (m), 839 (m), 821 (m), 785 (s), 774 (m), 762 (s), 751 (s), 737 (m), 724 (s), 698 (m), 664 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 8.80 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 2 H, CH_{arom.} Naphthalin), 8.76-8.68 (m, 8 H, CH_{arom.} Perylen), 8.31 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.0 Hz, 2 H, CH_{arom.} Naphthalin), 7.84 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 2 H, CH_{arom.} Naphthalin), 5.23-5.18 (m, 1 H, CH), 2.29-2.23 (m, 2 H, β -CH₂), 2.13 (s, 6 H, 2×CH₃), 2.13 (s, 6 H, 2×CH₃), 1.90-1.84 (m, 2 H, β -CH₂), 1.38-1.19 (m, 16 H, 8×CH₂), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, 2×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27.0°C): δ = 163.5, 162.7, 135.1, 134.5, 134.4, 134.2, 133.9, 132.7, 132.5, 132.0, 131.8, 131.7, 130.2, 129.6, 128.8, 127.1, 126.8, 126.5, 123.4, 123.3, 123.1, 122.8, 54.8, 32.4, 31.8, 29.2, 26.9, 22.6, 15.3, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 335.3 (18200), 349.3 (16000), 459.1 (20000), 490.3 (54600), 526.6 nm (90900).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 533.4 (1.00), 576.2 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0110, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 0.98.

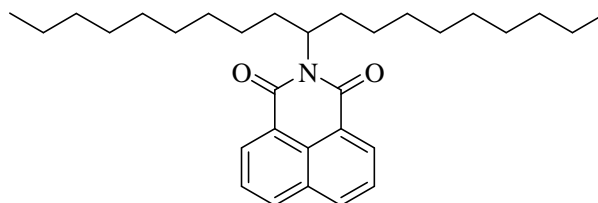
Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 350 nm, $E_{350 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0031, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 0.72.

MS (DEP/EI) m/z (%): 899 (57) [M^+], 717 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

HRMS (C₅₉H₅₃N₃O₆):	Ber.	899.3934;	
	Gef.	899.3924	Δ = - 0.0010.

C₅₉H₅₃N₃O₆ (899.4):	Ber.	C 78.73	H 5.94	N 4.67;
	Gef.	C 78.33	H 6.04	N 4.57.

4.3.3.6 2-(1-Nonyldecyl)-benzo[de]isochinolin-1,3-dion (14)³³



Es wurden unter Argon 1-Nonyldecylamin (**10**) (18.6 g, 65.8 mmol), Benzo[de]isochromen-1,3-dion (**17**) (10.0 g, 50.4 mmol) und Imidazol (100 g) 2 h bei 140°C gerührt.

Die Reaktion wurde nach etwas Abkühlen durch Zugabe von 400 mL 2 M HCl unter starkem Rühren beendet. Nach 30 min Rühren wurde die Reaktionsmischung einmal mit 200 mL und ein weiteres mal mit 100 mL CHCl₃ extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit CHCl₃/isoHexan = 1:1 als Eluent.

Ausbeute: 19.4 g (83 %) blassgelbe honigartige Substanz.

R_f-Wert (CHCl₃): 0.8

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 8.57 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 2 H, CH_{arom}), 8.18 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2 H, CH_{arom}), 7.74 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 2 H, CH_{arom}), 5.24-5.10 (m, 1 H, CH), 2.25-2.18 (m, 2 H, β -CH₂), 1.85-1.77 (m, 2 H, β -CH₂), 1.31-1.15 (m, 28 H, 14×CH₂), 0.82 ppm (t, ³J = 7.1 Hz, 6 H, 2×CH₃).

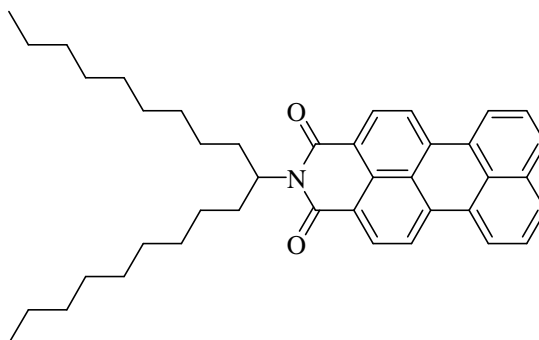
¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 165.4, 164.3, 133.4, 131.5, 128.3, 126.9, 123.5, 122.6, 54.4, 32.4, 31.8, 29.5, 29.5, 29.2, 22.6, 14.1 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 334.8 (1.00), 349.6 nm (0.91).

MS (DEP/EI) m/z (%): 463 (98) [M^+], 198 (79) [$M^+ + H - C_{19}H_{38}$].

HRMS (C₃₁H₄₅NO₂):	Ber.	463.3450;	
	Gef.	463.3430	$\Delta = -0.0020$.

4.3.3.7 2-(1-Nonyldecyl)-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (20)^{36,23}



Es wurden unter Argon Kupferpulver (7.43 g, 117 mmol) in 3-Picolin (500 mL) 4 h bei 90°C gerührt. Daraufhin wurden 9-(1-Nonyldecyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**19**) (15.3 g, 23.3 mmol) zugegeben und 10 h bei 175°C unter Argon gerührt.

Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 2 M HCl (1300 mL) gegossen, 60 min bei Raumtemperatur gerührt und abgesaugt. Das Rohprodukt wird mit 2 M Salzsäure (800 mL) und Wasser (2000 mL) gewaschen und im Anschluss für 2 d bei 90°C getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit Chloroform als Eluent.

Ausbeute: 10.5 g (76 %) leuchtend roter Feststoff.

R_F-Wert (CHCl₃): 0.8

Schmelzpunkt: 144°C (Lit.: 143-143.5°C)^{36,23}

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 (m), 2923 (m), 2855 (m), 2363 (w), 1697 (s), 1659 (s), 1593 (s), 1578 (m), 1506 (w), 1483 (w), 1465 (w), 1430 (w), 1404 (w), 1352 (m), 1340 (s), 1305 (w), 1252

(m), 1202 (w), 1175 (w), 1125 (w), 1106 (w), 1018 (w), 964 (w), 854 (w), 811 (m), 747 (m), 731 (w), 694 (w), 667 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.27 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.97 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.92 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.63 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.36 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.21-5.16 (m, 1 H, CH), 2.30-2.23 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.94-1.88 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.41-1.16 (m, 28 H, $14\times\text{CH}_2$), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 165.0, 164.0, 136.3, 134.2, 131.7, 130.6, 130.4, 129.4, 128.7, 127.4, 126.6, 126.0, 123.0, 121.3, 120.5, 119.6, 54.3, 32.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.3, 27.1, 22.7, 14.1 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 482.8 (31900), 506.2 nm (31500).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 537.9 (1.00), 578.4 ppm (0.83).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 482 nm, $E_{482 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0161, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.95.

MS (DEP/EI) m/z (%): 587 (84) [M^+], 322 (100) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$].

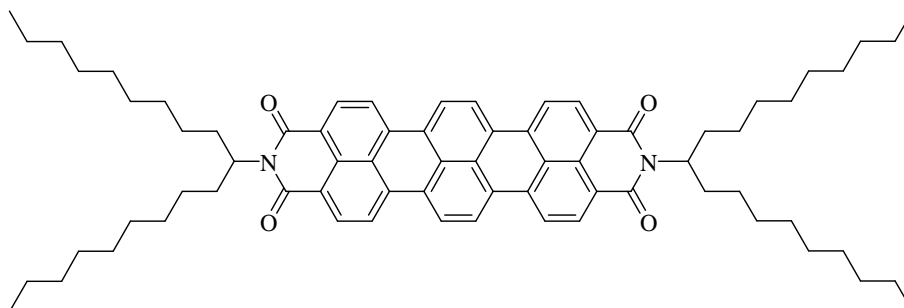
HRMS ($\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{NO}_2$):

Ber.	587.3763;	
Gef.	587.3759	Δ = - 0.0004.

$\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{NO}_2$ (587.4):

Ber.	C 83.77	H 8.40	N 2.38;
Gef.	C 83.78	H 8.48	N 2.33.

4.3.3.8 2,11-Bis(1-nonyldecyl)-benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (7)³³



Es wurden unter Argon-Schutzgas *t*BuOK (570 mg, 5.08 mmol), Diazabicyclo[4.3.0.]non-5-en (840 mg, 6.77 mmol) und Toluol (5.6 mL) vorgelegt und 15 min bei 130°C gerührt. Anschließend wurden 2-(1-Nonyldecyl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**14**) (524 mg, 1.13 mmol) und 2-(1-Nonyldecyl)-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**20**) (332 mg, 565 µmol) in 2 mL Toluol gelöst und zu der Reaktionslösung langsam über 20 min hinzuge tropft. Die Reaktionslösung färbte sich dabei dunkelblau. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wurde der Reaktionsmischung eine Lösung aus 2-(1-Nonyldecyl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**14**) in 0.1 mL Toluol (524 mg, 1.13 mmol) zugetropft und weitere 2.75 h bei 130°C gerührt.

Die Reaktion wurde durch Abkühlen und Zugabe von 2 M HCl (80 mL) beendet. Die schwarzblaue Reaktionsmischung wurde dreimal mit 40 mL Chloroform extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit Chloroform als Eluent, danach über Kieselgel mit Toluol als Eluent.

Ausbeute: 296 mg (50 %) tiefblauer Feststoff.

***R_f*-Wert (CHCl₃):** 0.7

Schmelzpunkt: 207°C (Lit.: 207°C)³³

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 (m), 2919 (s), 2850 (m), 2361 (w), 1691 (s), 1649 (s), 1583 (s), 1572 (s), 1505 (w), 1456 (m), 1418 (w), 1350 (s), 1323 (s), 1302 (m), 1248 (m), 1205 (m), 1172 (w), 1144 (w), 1104 (w), 1022 (w), 954 (w), 852 (w), 840 (w), 806 (s), 790 (m), 748 (m), 723 (w), 693 (w), 680 (m), 667 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.63-8.52 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom, Terrylen}}$), 8.48-8.34 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom, Terrylen}}$), 5.26-5.20 (m, 2 H, CH), 2.31-2.23 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.93-1.85 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.40-1.15 (m, 56 H, $28\times\text{CH}_2$), 0.82 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 12 H, $4\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 164.8, 163.8, 135.3, 131.7, 131.0, 130.8, 129.7, 128.4, 125.8, 124.0, 122.5, 121.7, 121.2, 54.6, 32.4, 31.9, 29.6, 29.3, 27.1, 22.6, 14.1 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 555.2$ (22200), 598.9 (69100), 651.8 nm (136700).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}}) = 666.2$ (1.00), 731.7 nm (0.47).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 599$ nm, $c = 6.5 \cdot 10^{-7}$ mol·L $^{-1}$: 0.94.^{xxxii}

Fluoreszenzlebensdauer: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm) = 4.60 ns.

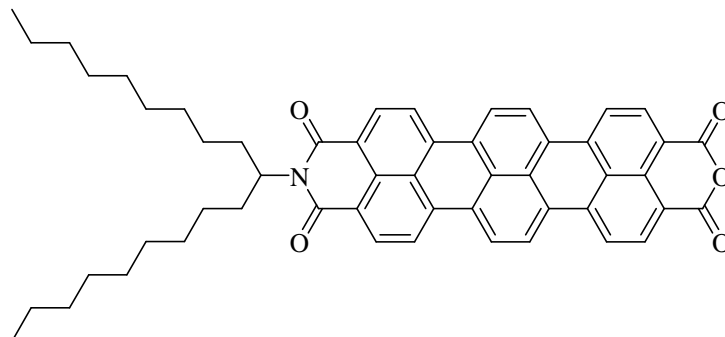
MS (DEP/EI) m/z (%): 1047 (28) [M^+], 781 (16) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$], 514 (100) [$M^+ - 2 \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{38}$].

HRMS ($\text{C}_{72}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{O}_4$):	Ber.	1046.6901;	
	Gef.	1046.6891	$\Delta = -0.0010$.

$\text{C}_{72}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{O}_4$ (1046.7):	Ber.	C 82.56	H 8.66	N 2.67;
	Gef.	C 82.71	H 8.49	N 2.69.

^{xxxii} Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde von der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. L. B.-Å. Johansson (Umeå-Universität, Schweden) mit einer geeichten Apparatur bestimmt.⁵⁹

4.3.3.9 11-(1-Nonyldecyl)-1*H*-benzo[13,14]isochromeno[6',5',4':8,9,10]pentapheno[3,4,5-*def*]isochinolin-1,3,10,12(11*H*)-tetraon (39)²³



2,11-Bis(1-nonyldecyl)-benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**7**) (671 mg, 642 μ mol) wurden in 25 mL *tert*-Butanol unter Argon auf 110°C erhitzt. Nach einer Stunde Rühren wurde fein gemörsertes 85 %iges KOH (440 mg, 6.66 mmol) zugesetzt und 20 Minuten unter Rückfluss gerührt. Danach wurden 200 mL eines Gemisches von 2 M Salzsäure/Eisessig (1:1) zugegeben. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt, mit je 200 mL 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und bei 110°C zwei Tage getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit Chloroform als Eluent; nach Entfernung des Edukts **7** umstellen auf $\text{CHCl}_3/\text{Eisessig} = 20:1$ als Eluent.

Ausbeute: 322 mg (64 %) dunkelblauer Feststoff.

R_f -Wert ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 60:1$): 0.4

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2920$ (s), 2851 (m), 1762 (s), 1726 (m), 1694 (s), 1651 (s), 1582 (s), 1562 (s), 1504 (m), 1454 (m), 1396 (w), 1376 (m), 1351 (s), 1297 (s), 1262 (m), 1209 (m), 1162 (w), 1144 (w), 1127 (m), 1028 (w), 1008 (m), 844 (w), 807 (m), 790 (w), 750 (w), 738 (w), 692 (w) 673 cm^{-1} (w).

^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 120°C): δ = 8.74-8.59 (m, 12 H, $\text{CH}_{\text{arom. Terrylen}}$), 5.26-5.19 (m, 1 H, CH), 2.34-2.25 (m, 2 H), 2.01-1.90 (m, 2 H), 1.46-1.25 (m, 28 H), 0.90 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 599.0 (0.52), 651.6 nm (1.00).

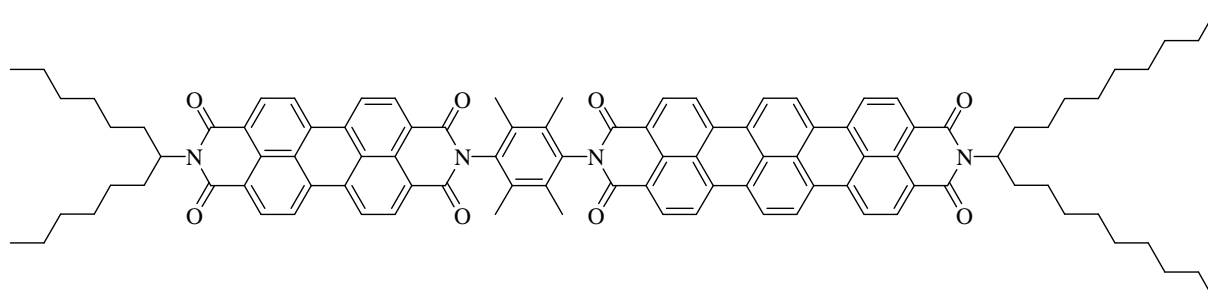
Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 672.4 (1.00), 733.9 nm (0.58).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 599$ nm, $E_{599 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.02000$, Referenz: **7** mit $\Phi = 0.94$): 0.45.

MS (DEP/EI): m/z (%): 781 (47) [M^+], 515 (100) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$].

HRMS ($\text{C}_{53}\text{H}_{51}\text{NO}_5$):	Ber.	781.3767;	
	Gef.	781.3755	$\Delta = -0.0012$.

4.3.3.10 2-{2-(1-Hexylheptyl)-9-ylanthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon}-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-11-(1-nonyldecyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (33)⁵⁹



Es wurden unter Argon 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**12**) (60 mg, 83 μmol), 11-(1-Nonyldecyl)1*H*-benzo[13,14]isochromeno[6',5',4':8,9,10]pentapheno[3,4,5-*def*]isochinolin-1,3,10,12(11*H*)-tetraon (**39**) (43 mg, 55 μmol), Zinkacetat (2 mg, 11 μmol) und Chinolin (1 mL) 8 h bei 200°C gerührt.

Die tiefviolette Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (basisch) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 80:1$ als Eluent, dann über Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 60:1$ als Eluent.

Ausbeute: 6 mg (7 %) blauer Feststoff.

R_f -Wert ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 20:1$): 0.8

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (m), 2924 (s), 2853 (m), 1697 (s), 1659 (s), 1586 (s), 1522 (w), 1507 (w), 1458 (w), 1405 (w), 1378 (m), 1354 (s), 1332 (m), 1304 (w), 1255 (m), 1204 (w), 1177 (w), 1104 (m), 1018 (m), 964 (w), 843 (m), 811 (m), 748 (m), 668 (w), 646 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.82-8.56 (m, 20 H, $\text{CH}_{\text{arom. Terrylen u. Perylen}}$), 5.24-5.18 (m, 2 H, CH), 2.31-2.23 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.17 (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$), 2.16 (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$), 1.92-1.84 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.40-1.17 (m, 44 H, $22\times\text{CH}_2$), 0.83 ppm (tt, $^3J(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$, 12 H, $4\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 163.1, 162.8, 135.3, 132.8, 132.7, 132.1, 123.4, 123.2, 121.7, 121.6, 118.9, 54.6, 32.4, 31.9, 31.8, 29.7, 29.6, 29.3, 29.2, 27.0, 26.9, 22.6, 22.6, 15.3, 14.1 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.8 (14900), 490.6 (42000), 526.7 (71700), 600.4 (63700), 653.8 nm (124400).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 670.4 (1.00), 733.5 nm (0.49).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $c = 7.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.84.^{xxxiii}

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 600 \text{ nm}$, $c = 7.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Referenz: **Kresylviolettperchlorat** mit $\Phi = 0.88$): 0.89.^{xxxiii}

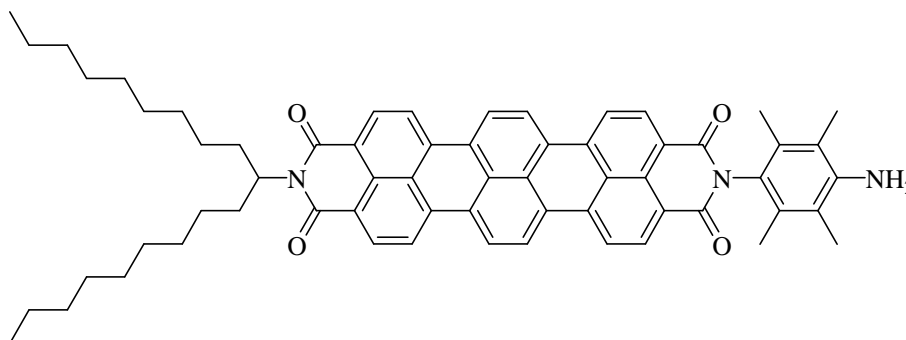
MS (MALDI): (Matrix: Anthracen) m/z : 1483 [M^+].

MS (FAB+) m/z (%): 1483 (20) [M^+], 1302 (5) [$M^+ + 1 - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 1217 (6), [$M^+ + 1 - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$], 515 (45) [$M^+ + 1 - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_{19}\text{H}_{38} - \text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4$].

HRMS ($\text{C}_{100}\text{H}_{98}\text{N}_4\text{O}_8$): Ber. 1483.7418;
Gef. 1483.7419 $\Delta = 0.0001$.

^{xxxiii} Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde von der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. L. B.-Å. Johansson (Umeå-Universität, Schweden) mit einer geeichten Apparatur bestimmt.⁵⁹

4.3.3.11 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-11-(1-nonyldecyl)-benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (41)



Es wurden unter Argon 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-diamin (**11**) (66 mg, 0.40 mmol), 11-(Nonyldecyl)-1*H*-benzo[13,14]isochromeno[6',5',4':8,9,10]pentapheno[3,4,5-*def*]isochinolin-1,3,10,12(11*H*)-tetraon (**39**) (78 mg, 0.10 mmol), Zinkacetat (11 mg, 60 μ mol) und Chinolin (1.8 mL) 4 h bei 210°C gerührt.

Die tiefblaue Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (basisch) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 80:1$ als Eluent, dann über Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 40:1$ als Eluent.

Ausbeute: 71 mg (76 %) tiefblauer Feststoff.

R_f -Wert ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 40:1$): 0.4

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3482 (w), 3398 (w), 2920 (m), 2850 (m), 1693 (s), 1653 (s), 1632 (s), 1584 (s), 1506 (w), 1467 (m), 1437 (m), 1418 (w), 1379 (m), 1351 (s), 1322 (s), 1302 (s), 1250 (m), 1206 (m), 1182 (w), 1139 (w), 1119 (m), 1053 (w), 1009 (w), 854 (w), 841 (m), 806 (s), 790 (m), 750 (m), 721 (m), 694 (w), 680 (w), 668 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.70 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Terrylen}}$), 8.63-8.38 (m, 10 H, $\text{CH}_{\text{arom. Terrylen}}$), 5.25-5.19 (m, 1 H, CH), 3.73 (br, 2 H, NH_2), 2.32-2.24 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.17 (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$), 2.10 (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$), 1.93-1.86 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.42-1.13 (m, 28 H, $14\times\text{CH}_2$), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 163.7, 135.9, 135.3, 131.9, 131.0, 130.9, 130.8, 130.3, 129.7, 128.5, 126.2, 125.8, 124.2, 124.1, 121.9, 121.3, 118.9, 54.6, 32.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.3, 27.0, 22.6, 15.1, 14.1, 13.9 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 555.3 (22300), 600.4 (66300), 653.8 nm (130400).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 673.9 (1.00), 731.3 nm (0.43).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 600 nm, $E_{600 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0322, Referenz: **7** mit Φ = 0.94): 0.04.

MS (DEP/EI) m/z (%): 928 (89) [M^+], 661 (66) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{39}$], 514 (55) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{39} - \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$].

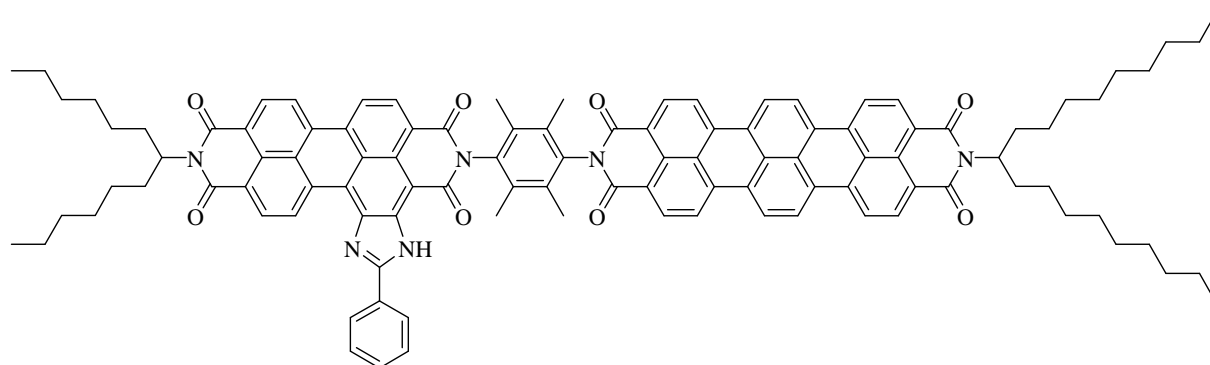
HRMS ($\text{C}_{63}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_4$):

Ber.	927.4975;	
Gef.	927.4984	Δ = 0.0009.

$\text{C}_{63}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_4$ (927.5):

Ber.	C 81.52	H 7.06	N 4.53;
Gef.	C 80.70	H 7.09	N 4.33.

4.3.3.12 2-{2-(1-Nonyldecyl)-9-ylbenzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon}-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-11-(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10- *d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*;11*H*)-tetraon (42)



Es wurden unter Argon 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethyl-phenyl)-11-(1-nonyldecyl)-benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**41**) (40 mg, 43 μmol), **OBISIM-MIMA (30)** (57 mg, 83 μmol), Zinkacetat (7.4 mg, 40 μmol) und Chinolin (1 mL) 32 h bei 230°C gerührt.

Die tiefviolette Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 1 d im Trockenschrank bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 100:1$ als Eluent, dann über Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 50:1$ als Eluent, dann über Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 50:1$ als Eluent.

Ausbeute: 4 mg (6 %) blauschwarzer Feststoff.

R_f -Wert ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 50:1$): 0.8

Schmelzpunkt: $> 300^{\circ}\text{C}$

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3412$ (w), 2922 (m), 2852 (m), 1696 (s), 1659 (m), 1644 (m), 1625 (m), 1534 (w), 1456 (w), 1414 (w), 1378 (m), 1353 (s), 1329 (s), 1303 (m), 1257 (m), 1205 (w), 1098 (w), 1016 (w), 842 (m), 809 (m), 748 (w), 686 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 11.62$ (s, 1 H, NH), 10.96 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom. OBISIM}}$), 8.98 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom. OBISIM}}$), 8.84-8.58 (m, 16 H, $\text{CH}_{\text{arom. OBISIM u. Terrylen}}$), 8.41-8.40 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.69-7.68 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.33-5.27 (m, 1 H, CH), 5.26-5.19 (m, 1 H, CH), 2.39-2.26 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.17 (m, 12 H, $2\times\text{CH}_3$), 1.98-1.85 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.60-0.95 (m, 44 H, CH_2), 0.88 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0\text{ Hz}$, 6 H, $2\times\text{CH}_3$), 0.84 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0\text{ Hz}$, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): $\delta = 170.9, 147.0, 145.6, 138.4, 135.7, 134.2, 132.6, 132.2, 132.0, 129.3, 127.7, 124.4, 121.4, , 37.2, 34.8, 34.4, 34.0, 33.5, 32.4, 31.9, 31.8, 31.7, 31.4, 30.2, 29.7, 29.5, 27.3, 26.6, 25.3, 22.7, 22.5, 21.2, 19.7, 15.3, 14.0, 13.7\text{ ppm}$.

UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 441.0$ (10400), 466.5 (11500), 510.2 (14700), 547.7 (43000), 595.9 (101700), 653.8 nm (114800).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 671.6$ (1.00), 734.0 nm (0.52).

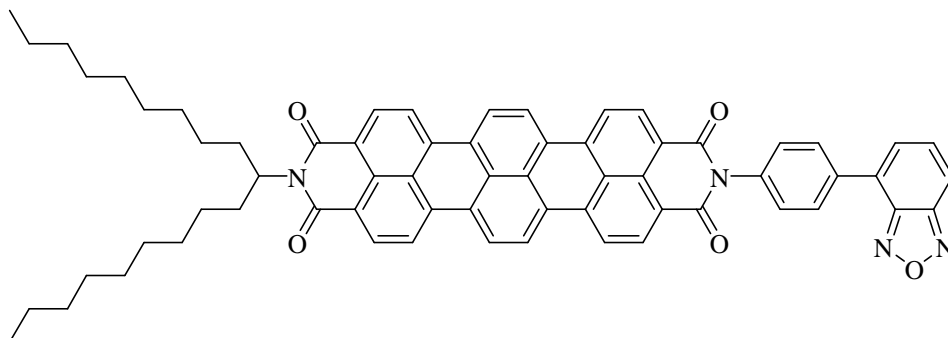
Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 595\text{ nm}$, $E_{595\text{ nm}, 1\text{ cm}} = 0.0136$, Referenz: **7** mit $\Phi = 0.94$): 0.92.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 560\text{ nm}$, $E_{560\text{ nm}, 1\text{ cm}} = 0.0055$, Referenz: **7** mit $\Phi = 0.94$): 0.80.

MS (FAB $^+$) m/z (%): 1599 [M^+].

MS (MALDI) m/z : 1599 [M^+].

**4.3.3.13 2-(4-2,1,3-Benzoxazophenyl)-11-(1-nonyldecyl)-benzo
[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-
1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (57)**



Es wurden unter Argon 4-Benzo[1,2,5]oxadiazol-4-yl-phenylamin (**56**) (37 mg, 0.17 mmol), 11-(nonadecan-10-yl)-1*H*-benzo[13,14]isochromeno[6',5',4':8,9,10]pentapheno[3,4,5-*def*]isochinolin-1,3,10,12(11*H*)tetraon (**39**) (68 mg, 87 μ mol), Zinkacetat (3.2 mg, 17 μ mol) und Chinolin (2.0 mL) 6 h bei 200°C gerührt.

Die tiefblaue Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wird der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird 1 d im Trockenschrank bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 80:1$ als Eluent, dann über Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 80:1$ als Eluent.

Ausbeute: 31 mg (37 %) blauer Feststoff.

R_f -Wert ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 60:1$): 0.6

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (w), 2921 (m), 2852 (m), 1691 (s), 1652 (s), 1586 (s), 1506 (m), 1465 (w), 1421 (w), 1379 (m), 1355 (s), 1329 (m), 1305 (m), 1255 (m), 1208 (m), 1184 (m), 1144 (w), 1114 (w), 1071 (w), 1015 (m), 965 (w), 888 (w), 856 (w), 846 (m), 823 (m), 808 (s), 798 (s), 762 (w), 746 (s), 720 (w), 694 (w), 678 (m), 648 (w), 616 (w), 608 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 105°C, TMS): δ = 8.79-8.59 (m, 12 H, $\text{CH}_{\text{arom. Terrylen}}$), 8.26 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.91 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.74 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.63-7.58 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.27-5.19 (m, 1 H, CH), 2.35-2.25 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.02-1.92 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.47-1.24 (m, 28 H, $14\times\text{CH}_2$), 0.91 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 314.8 (17400), 341.2 (15900), 558.3 (23000), 601.1 (70300), 655.3 nm (139500).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 671.8 (1.00), 738.0 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 602 nm, $E_{602 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0128, Referenz: **7** mit Φ = 0.94): 0.90.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 350 nm, $E_{350 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0050, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 0.67.

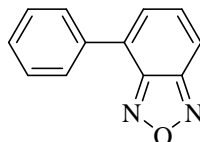
Fluoreszenzlebensdauer: (CHCl_3 , λ_{exc} = 633 nm) = 3.98 ns.

Fluoreszenzlebensdauer: (CHCl_3 , λ_{exc} = 341 nm) = 2.74 ns.

MS (DEP/EI) m/z (%): 975 (31) [$M^+ + \text{H}$], 708 (94) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$].

HRMS ($\text{C}_{65}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{O}_5$):	Ber.	975.4441;	
	Gef.	975.4490	Δ = 0.0049.

$\text{C}_{65}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_5$ (974.4):	Ber.	C 80.06	H 5.99	N 5.75;
	Gef.	C 79.62	H 5.96	N 5.61.

4.3.3.14 4-Phenylbenzo[*c*][1,2,5]oxadiazol (55)

Es wurden unter Argon $\text{TMPMgCl} \cdot \text{LiCl}$ (1.2 M in THF, 1.7 mL) einer Lösung von Benzo[1,2,5]oxadiazol (220 mg, 1.8 mmol) in 2 mL trockenem THF zugetropft und 14 h bei -5°C gerührt. Danach wurde eine Lösung von ZnCl_2 (1.0 M in THF, 2.1 mL) zugetropft, 30 min bei -5°C gerührt und auf 20°C erwärmen gelassen. Das Zink-Reagenz entstand dabei zu etwa 80%.

Dazu wurden $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (16 mg, 28 μmol), $\text{P}(\text{furyl})_3$ (5 mg, 22 μmol) und Iodbenzol (347 mg, 1.70 mmol) gegeben und 6 h bei 25°C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 10 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung beendet dreimal mit je 30 mL CH_2Cl_2 extrahiert über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit Pentan als Eluent, dann über Kieselgel mit Toluol als Eluent.

Ausbeute: 244 mg (69 %) leicht gelblicher Feststoff.

R_f -Wert (Toluol): 0.8

Schmelzpunkt: $64.5 - 65.3^\circ\text{C}$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3082 (w), 3055 (w), 3034 (w), 2217 (w), 1976, 1893 (w), 1812 (w), 1771 (w), 1725 (w), 1691 (w), 1616 (m), 1582 (s), 1572 (w), 1549 (m), 1494 (m), 1455 (w), 1431 (m), 1396 (w), 1372 (w), 1349 (w), 1334 (w), 1288 (w), 1273 (w), 1182 (w), 1158 (w), 1139 (w), 1111 (w), 1078 (w), 1031 (w), 1016 (m), 1000 (w), 975 (w), 947 (w), 912 (w), 886 (s), 870 (m), 850 (w), 828 (m), 803 (m), 761 (s), 750 (s), 697 (s), 679 (m), 631 (w), 613 cm^{-1} (m).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 7.99-7.97 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Phenyl}}$), 7.79 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.9 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.8 Hz 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.57 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.54-7.51 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Phenyl}}$), 7.49 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 8.9 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.47-7.44 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom. Phenyl}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 149.8, 148.6, 135.3, 131.8, 130.5, 129.3, 128.9, 128.4, 128.0, 115.0 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 341.8 nm (8400).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} = 438.3 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 345 nm, $E_{345 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0305, Referenz: C25 mit Φ = 1.00): 0.25.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 345 nm, $E_{345 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0305, Referenz: 28 mit Φ = 1.00): 0.26.

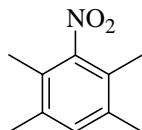
MS (DEP/EI) m/z (%): 196 (88) [M^+], 166 (100) [$M^+ - \text{NO}$].

HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$):	Ber.	196.0637;	
	Gef.	196.0631	Δ = - 0.0006.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (196.1):	Ber.	C 73.46	H 4.11	N 14.28;
	Gef.	C 73.35	H 4.12	N 14.04.

4.3.4 Synthese von bichromophoren Farbsystemen mit orthogonal gestellten Übergangsdipolmomenten

4.3.4.1 1,2,4,5-Tetramethyl-3-nitrobenzol (36)



Es wurde 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol) (10.0 g, 74.5 mmol) in Nitromethan (210 mL) gelöst und Nitriersäure [HNO_3 (100%): 1.1 mL, 76.7 mmol; H_2SO_4 (95%): 4.4 mL, 83.2 mmol) unter Kühlung (-10°C - 0°C) in 30 min zugetropft und drei Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Wasser gegossen, die organische Schicht abgetrennt, mit fünfprozentiger Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit isoHexan/Chloroform = 3:1 als Eluent.

Ausbeute: 5.3 g (40 %) farbloser Feststoff.

R_f -Wert (iHex/ CHCl_3 = 3:1): 0.5

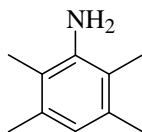
Schmelzpunkt: 107-109°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924 (w), 2362 (w), 2336 (w), 1621(w), 1496 (s), 1444 (m), 1378 (s), 1365 (m), 1280 (w), 1014 (w), 898 (s), 768 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 23.0°C, TMS): δ = 7.04 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.25 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.11 ppm (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$).

MS (DEP/EI) m/z (%): 179 (100) [M^+], 134 (74) [$M^+ - \text{NO}_2$].

4.3.4.2 2,3,5,6-Tetramethylanilin (37)



Es wurden 1,2,4,5-Tetramethyl-3-nitrobenzol (0.36 g, 2.0 mmol) und Ammoniumchlorid (0.21 g, 4.0 mmol) in 15 mL Wasser suspendiert, innerhalb von 90 min Zinkpulver (0.95 g, 14.5 mmol) unter Rühren bei 80°C portionsweise zugegeben und noch 30 min gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit Ethylacetat extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit Chloroform als Eluent.

Ausbeute: 165 mg (55 %) farbloser Feststoff.

R_f -Wert (CHCl_3): 0.4

Schmelzpunkt: 24-25°C (Lit.: 23°C)⁸⁶

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3432 (w), 3351 (m), 3236 (w), 3008 (w), 2964(m), 2917 (m), 2923 (m), 2862 (m), 2733 (w), 1680 (w), 1632 (s), 1567 (s), 1493 (m), 1466 (s), 1439 (s), 1398 (s), 1310 (s), 1262 (w), 1226 (w), 1160 (w), 1099 (s), 1018 (m), 997 (m), 869 (w), 837 (s), 814 (w), 743 cm^{-1} (s).

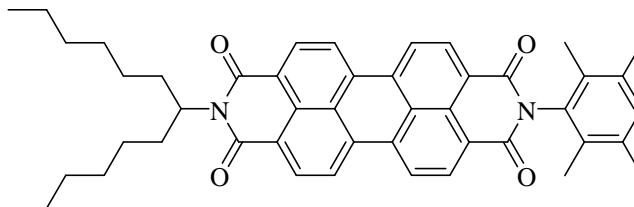
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 6.50 (s, 1 H, CH_{arom}), 3.58 (s, br, 2 H NH_2)
2.22 (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$), 2.08 ppm (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

MS (DEP/EI) m/z (%): 149 (100) [M^+], 134 (61) [$M^+ - \text{CH}_3$].

HRMS ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$):

Ber.	149.1204;	
Gef.	149.1199	$\Delta = -0.0005$.

4.3.4.3 2-(2,3,5,6-Tetramethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (35)



Es wurden unter Argon 2,3,5,6-Tetramethylanilin (**37**) (36 mg, 0.24 mmol), 9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**6**) (115 mg, 200 μ mol), Zinkacetat (7.4 mg, 40 μ mol) und Chinolin (2.5 mL) 5 h bei 210°C gerührt.

Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 21 h im Trockenschrank bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit Chloroform als Eluent.

Ausbeute: 57 mg (40 %) leuchtend roter Feststoff.

R_f -Wert (CHCl₃/MeOH = 80:1): 0.4

Schmelzpunkt: 241-242°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 (m), 2923 (m), 2855 (m), 2363 (w), 1697 (s), 1659 (s), 1593 (s), 1578 (m), 1506 (w), 1483 (w), 1465 (w), 1430 (w), 1404 (w), 1352 (m), 1340 (s), 1305 (w), 1252 (m), 1202 (w), 1175 (w), 1125 (w), 1106 (w), 1018 (w), 964 (w), 854 (w), 811 (m), 747 (m), 731 (w), 694 (w), 667 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.77-8.68 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom. Perylen}}$), 7.11 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.22-5.17 (m, 1 H, CH), 2.31 (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$), 2.29-2.22 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.03 (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$), 1.90-1.84 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.38-1.19 (m, 16 H, $8\times\text{CH}_2$), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 163.0, 135.2, 134.6, 134.4, 133.3, 132.4, 132.0, 130.9, 130.2, 129.6, 126.8, 126.5, 123.3, 123.2, 123.1, 54.8, 32.4, 31.7, 29.7, 29.2, 26.9, 22.6, 20.1, 14.3, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.0 (17600), 490.6 (48800), 526.8 nm (83600).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 535.6 (1.00), 577.4 nm (0.51).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0140$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 704 (100) [M^+], 522 (82) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

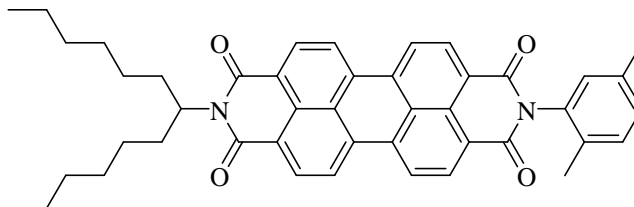
HRMS ($\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$):

Ber.	704.3614;	
Gef.	704.3625	$\Delta = 0.0011$.

$\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$ (704.4):

Ber.	C 80.08	H 6.86	N 3.97;
Gef.	C 79.77	H 7.12	N 3.79.

4.3.4.4 2-(2,5-Dimethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (54)



Es wurden unter Argon 2,5-Dimethylanilin (97 mg, 0.80 mmol), 9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**6**) (230 mg, 400 μ mol), Zinkacetat (14.7 mg, 80 μ mol) und Chinolin (2.5 mL) 4 h bei 220°C gerührt.

Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 12 h im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit Chloroform als Eluent, danach über Kieselgel mit CHCl₃ als Eluent.

Ausbeute: 240 mg (89 %) leuchtend roter Feststoff.

***R_f*-Wert (CHCl₃):** 0.4

Schmelzpunkt: >300°C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 8.76-8.66 (m, 8 H, CH_{arom.}Perylen), 7.31 (d, ³*J*(H,H) = 7.9 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.23 (d, ³*J*(H,H) = 7.9 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.7 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.06 (s, 1 H, CH_{arom.}), 5.22-5.17 (m, 1 H, CH), 2.39 (s, 3 H, CH₃), 2.28-2.22 (m, 2 H, β -CH₂), 2.16 (s, 3 H, CH₃), 1.90-1.84 (m, 2 H, β -CH₂), 1.37-1.19 (m, 16 H, 8 \times CH₂), 0.83 ppm (t, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 \times CH₃).

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 459.1 (17800), 490.3 (48300), 526.8 nm (80900).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 535.4 (1.00), 577.3 ppm (0.51).

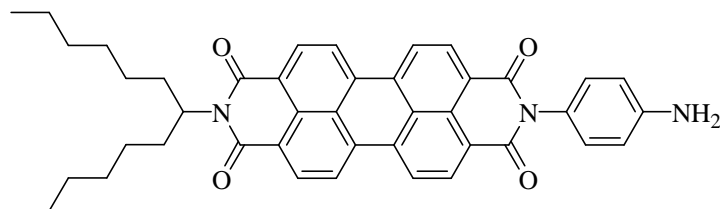
Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0142, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 676 (60) [M^+], 494 (66) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

HRMS (C₄₅H₄₄N₂O₄):	Ber.	676.3301;		
	Gef.	676.3287	$\Delta = -0.0014$.	

C₄₅H₄₄N₂O₄ (676.3):	Ber.	C 79.85	H 4.14	N 6.55;
	Gef.	C 79.63	H 4.11	N 6.59.

4.3.4.5 2-(4-Aminophenyl)-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (47)



Es wurden unter Argon 1,4-Phenylendiamin (1.30 g, 12.0 mmol), 9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**6**) (1.15 g, 2.00 mmol) und Imidazol (20 g) 3 h bei 120°C gerührt.

Der tiefroten Reaktionsmischung wurden nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren 300 mL 2 M HCl zugesetzt, 30 min gerührt, der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 100 mL 2 M Salzsäure und 200 mL dest. Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 16 h im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit CHCl₃/Methanol = 40:1 als Eluent, Über Aluminiumoxid (neutral) mit CHCl₃/Methanol = 80:1 als Eluent, dann über Aluminiumoxid (sauer) mit CHCl₃/Methanol = 60:1 als Eluent, dann über Kieselgel mit CHCl₃/Methanol = 30:1 als Eluent.

Ausbeute: 260 mg (20 %) dunkelroter Feststoff.

***R_F*-Wert (CHCl₃/MeOH = 40:1):** 0.4

Schmelzpunkt: > 300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3463 (w), 3387 (w), 2952 (w), 2916 (w), 2851 (w), 1693 (m), 1655 (s), 1593 (s), 1575 (m), 1515 (m), 1434 (w), 1404 (m), 1353 (s), 1343 (s), 1297 (w), 1290 (w), 1253

(s), 1176 (m), 1123 (w), 966 (w), 810 (s), 746 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 8.74-8.65 (m, 8 H, CH_{arom.} Perylen), 7.10 (d, ³*J*(H,H) = 8.6 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 6.83 (d, ³*J*(H,H) = 8.6 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 5.20-5.17 (m, 1 H, CH), 3.84 (br, 2 H, NH₂), 2.26-2.21 (m, 2 H, β -CH₂), 1.88-1.83 (m, 2 H, β -CH₂), 1.34-1.20 (m, 16 H, 16×CH₂), 0.82 ppm (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2×CH₃).

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (*E*_{rel}) = 462.6 (0.22), 492. (0.59), 528.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 533.1 (1.00), 575.4 nm (0.51).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 492 nm, *E*_{492 nm, 1 cm} = 0.0164, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): < 0.02.

MS (DEP/EI) *m/z* (%): 663 (42) [*M*⁺], 481 (100) [*M*⁺ - C₁₃H₂₆].

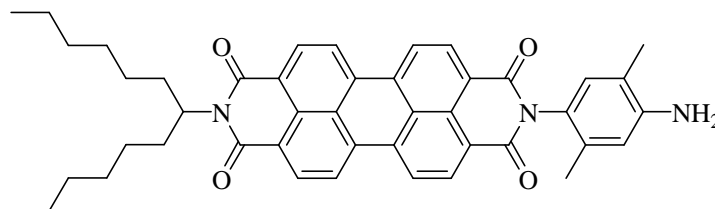
HRMS (C₄₃H₄₁N₃O₄):

Ber.	663.3097;	
Gef.	663.3086	Δ = - 0.0011.

C₄₃H₄₁N₃O₄ (663.3):

Ber.	C 77.80	H 6.23	N 6.33;
Gef.	C 77.23	H 6.16	N 6.26.

4.3.4.6 2-(4-Amino-2,5-dimethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (51)



Es wurden unter Argon 2,5-Dimethylbenzol-1,4-diamin (1.63 g, 12.0 mmol), 9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**6**) (1.15 g, 2.00 mmol) und Imidazol (20 g) 3 h bei 120°C gerührt.

Der tiefroten Reaktionsmischung wurden nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren 300 mL 2 M HCl zugesetzt, 30 min gerührt, der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 100 mL 2 M Salzsäure und 200 mL dest. Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 16 h im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit CHCl₃/Methanol = 40:1 als Eluent, dann über Kieselgel mit CHCl₃/Methanol = 60:1 als Eluent, dann über Aluminiumoxid (basisch) mit CHCl₃ als Eluent.

Ausbeute: 362 mg (26 %) dunkelroter Feststoff

***R_f*-Wert (CHCl₃/MeOH = 40:1):** 0.4

Schmelzpunkt: > 300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3572 (w), 2956 (w), 2922 (w), 2856 (w), 1694 (m), 1648 (s), 1593 (s), 1578 (m), 1518 (w), 1506 (w), 1460 (w), 1431 (w), 1405 (m), 1378 (w), 1355 (m), 1347 (s), 1310 (m), 1253 (s), 1192 (m), 1177 (m), 1129 (w), 1108 (w), 1085 (w), 1057 (w), 963 (m), 881 (w), 866 (m), 844 (m), 812 (s), 800 (m), 748 (s), 719 cm⁻¹ (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.75-8.65 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom. Perylen}}$), 6.90 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.69 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.20-5.15 (m, 1 H, CH), 3.70 (br, 2 H, NH_2), 2.27-2.21 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.25 (s, 3 H, CH_3), 2.23 (s, 3 H, CH_3), 1.90-1.83 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.37-1.19 (m, 16 H, $8\times\text{CH}_3$), 0.84 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 463.0 (0.21), 491.8 (0.61), 528.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534.3 (1.00), 575.6 nm (0.57).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 492$ nm, $E_{492 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0160$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): < 0.01 .

MS (DEP/EI) m/z (%): 691 (100) [M^+], 509 (36) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

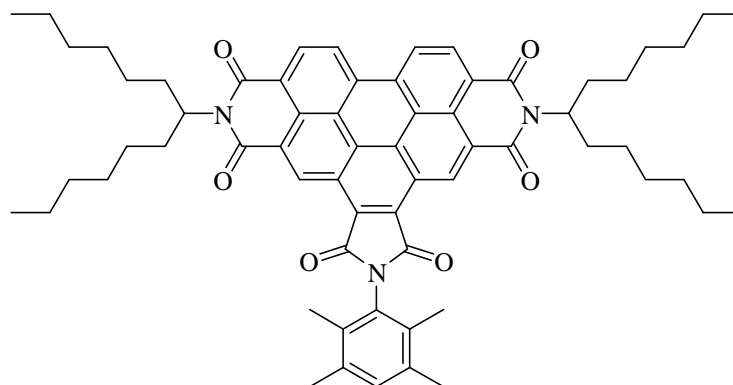
HRMS ($\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_4$):

Ber.	691.3410;	
Gef.	691.3410	$\Delta = 0.0000$.

$\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_4$ (719.4):

Ber.	C 78.41	H 6.86	N 5.84;
Gef.	C 78.22	H 6.89	N 5.78.

4.3.4.7 6-(2,3,5,6-Tetramethylphenyl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11 (2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (46)



Es wurden 2,3,5,6-Tetramethylanilin (**37**) (32.0 mg, 0.214 mmol), 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexon (**44**) (180 mg, 212 μ mol) und Chinolin (2.5 mL) 10 h bei 210°C und 180 W Mikrowellenstrahlung gerührt.

Die dunkelgelbe Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 200 mL 2 M Salzsäure, 200 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 14 h im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit Chloroform als Eluent.

Ausbeute: 190 mg (91 %) leuchtend gelber Feststoff.

***R_F*-Wert (CHCl₃):** 0.5

Schmelzpunkt: 298-299°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3081 (w), 2953 (m), 2924 (s), 2856 (m), 1773 (w), 1715 (s), 1661 (s), 1625 (w), 1594 (m), 1522 (w), 1484 (w), 1465 (m), 1414 (w), 1392 (m), 1379 (m), 1363 (s),

1346 (m), 1318 (s), 1295 (m), 1268 (w), 1240 (m), 1218 (w), 1205 (w), 1175 (m), 1121 (m), 1018 (w), 962 (w), 945 (w), 906 (w), 877 (w), 848 (w), 813 (m), 799 (w), 782 (w), 766 (m), 750 (w), 727 (w), 696 (w), 660 (w), 645 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 10.61-10.53 (m, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.48 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.27-9.17 (m, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 7.19 (s, 1 H, CH_{arom.}), 5.35-5.27 (m, 2 H, CH), 2.39-2.28 (m, 4 H, β -CH₂), 2.35 (s, 6 H, 2×CH₃), 2.17 (s, 6 H, 2×CH₃), 1.97-1.91 (m, 4 H, β -CH₂), 1.45-1.19 (m, 32 H, 16×CH₂), 0.82 ppm (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 167.5, 134.9, 133.5, 133.2, 132.5, 130.8, 129.2, 128.4, 127.8, 127.5, 125.3, 124.2, 123.6, 55.3, 32.5, 32.4, 31.7, 29.2, 27.0, 22.6, 20.1, 14.8, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 274.0 (28300), 376.8 (37500), 410.0 (15200), 435.8 (39100), 466.0 nm (60600).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 476.9 (1.00), 509.9 nm (0.69).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm, $E_{436 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0131, Referenz:

C25 (29) mit Φ = 1.00): 0.30.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm, $E_{436 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0131, Referenz: **28** mit Φ = 1.00): 0.30.

MS (DEP/EI) m/z (%): 980 (79) [M^+ +H], 798 (95) [M^+ +H – C₁₃H₂₆], 616 (100) [M^+ +H – 2 · C₁₃H₂₆].

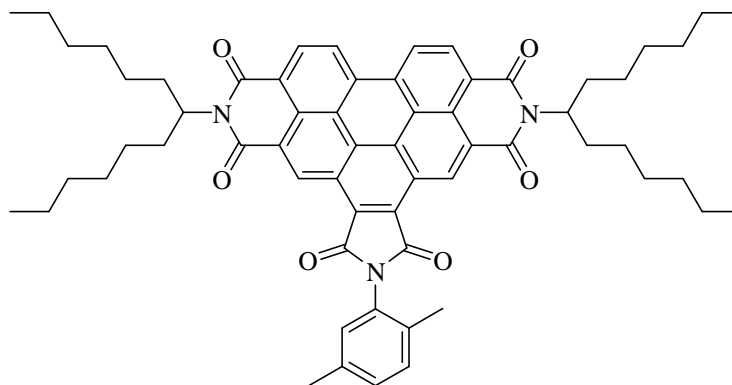
HRMS (C₆₄H₇₃N₃O₆):

Ber.	979.5499;	
Gef.	979.5480	Δ = – 0.0019.

C₆₄H₇₃N₃O₆ (979.5):

Ber.	C 78.41	H 7.51	N 4.29;
Gef.	C 78.48	H 7.53	N 4.23.

**4.3.4.8 6-(2,5-Dimethylphenyl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1*H*-pyrrolo
[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11
(2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (53)**



Es wurden 2,5-Dimethyl-Anilin (24 mg, 0.20 mmol), 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexon (**44**) (85 mg, 0.10 mmol) und Chinolin (1.8 mL) 3 h bei 210°C und 200 W Mikrowellenstrahlung gerührt.

Die dunkelgelbe Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 200 mL 2 M Salzsäure, 200 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 14 h im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit CHCl₃/Methanol = 80:1 als Eluent, dann über Kieselgel mit Toluol als Eluent.

Ausbeute: 82 mg (86 %)

***R_f*-Wert (Toluol):** 0.4

***R_f*-Wert (CHCl₃):** 0.9

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (m), 2925 (m), 2857 (m), 1774 (w), 1720 (s), 1707 (s), 1626 (w), 1596 (m), 1522 (w), 1468 (m), 1414 (m), 1392 (w), 1364 (s), 1318 (s), 1275 (m), 1241 (m), 1203 (w), 1178 (w), 1156 (w), 1121 (m), 1033 (w), 960 (w), 946 (m), 880 (w), 846 (m), 811 (s), 766 (s), 746 (m), 724 (m), 701 (m), 660 (m), 649 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 10.52 (s, 1 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 10.48 (s, 1 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.41 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 1 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.23-9.14 (m, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 7.35 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 7.31-7.27 (m, 2 H, CH_{arom.}), 5.35-5.25 (m, 2 H, 2×CH), 2.46 (s, 3 H, CH₃), 2.38-2.28 (m, 4 H, 2×β-CH₂), 2.31 (s, 3 H, CH₃), 2.00-1.90 (m, 4 H, 2×β-CH₂), 1.46-1.17 (m, 32 H, 16×CH₂), 0.84-0.79 ppm (m, 12 H, 4×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 167.2, 139.1, 133.1, 131.0, 130.3, 127.8, 127.6, 127.1, 124.8, 124.6, 123.9, 123.2, 55.3, 32.4, 31.8, 29.2, 27.0, 22.6, 21.4, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 378.2 (37200), 410.9 (15700), 436.8 (39700), 466.5 nm (61000).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 476.8 (1.00), 509.1 nm (0.68).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm, $E_{436 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0184, Referenz: **28** mit Φ = 1.00): 0.21.

MS (DEP/EI) m/z (%): 951 (13) [M^+], 770 (31) [$M^+ + H - C_{13}H_{26}$], 588 (100) [$M^+ + H - 2 \cdot C_{13}H_{26}$].

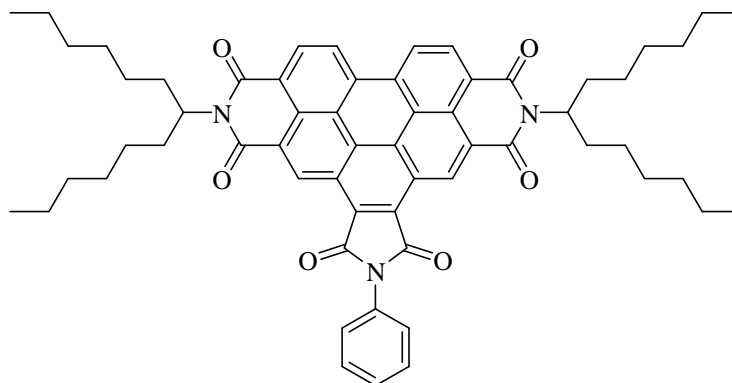
HRMS (C₆₂H₆₉N₃O₆):

Ber.	951.5186;	
Gef.	951.5173	$\Delta = -0.0013$.

C₆₂H₆₉N₃O₆ (951.5):

Ber.	C 78.20	H 7.30	N 4.41;
Gef.	C 78.25	H 7.32	N 4.33.

**4.3.4.9 6-Phenyl-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno
[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,6*H*,10*H*)-hexon
(49)**



Es wurden Anilin (37 mg, 0.40 mmol), 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*, 10*H*)-hexon (89.0 mg, 105 μ mol) und Chinolin (1.5 mL) 3 h bei 210°C und 200 W Mikrowellenstrahlung gerührt.

Die dunkelgelbe Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 200 mL 2 M Salzsäure, 200 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 16 h im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 80:1$ als Eluent, dann über Kieselgel mit Toluol als Eluent.

Ausbeute: 90 mg (93 %) gelber Feststoff.

R_f -Wert (Toluol): 0.4

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3070 (w), 2953 (m), 2924 (m), 2855 (m), 1771 (w), 1711 (s), 1662 (s), 1625 (w), 1595 (m), 1522 (w), 1500 (m), 1413 (m), 1392 (w), 1364 (m), 1345 (m), 1316 (s), 1274 (m), 1241 (m), 1202 (w), 1176 (m), 1156 (m), 1117 (m), 1072 (w), 1017 (w), 960 (w), 914 (m), 879 (w), 846 (m), 810 (s), 764 (m), 747 (m), 739 (w), 724 (w), 710 (w), 698 (w), 687 (w), 658 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 10.48-10.37 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 9.34-9.27 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 9.21-9.09 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 7.73-7.71 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.67-7.64 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.55-7.52 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.35-5.26 (m, 2 H, 2 \times CH), 2.40-2.29 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.01-1.92 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.45-1.19 (m, 32 H, 16 \times CH₂), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 12 H, 4 \times CH₃).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 274.4 (22900), 379.7 (37900), 410.9 (16300), 436.8 (39200), 466.5 nm (60000).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 475.0 (1.00), 510.1 nm (0.76).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm, $E_{436 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0167$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 0.04.

MS (DEP/EI) m/z (%): 923 (52) [M^+], 742 (73) [$M^+ + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 560 (100) [$M^+ + \text{H} - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

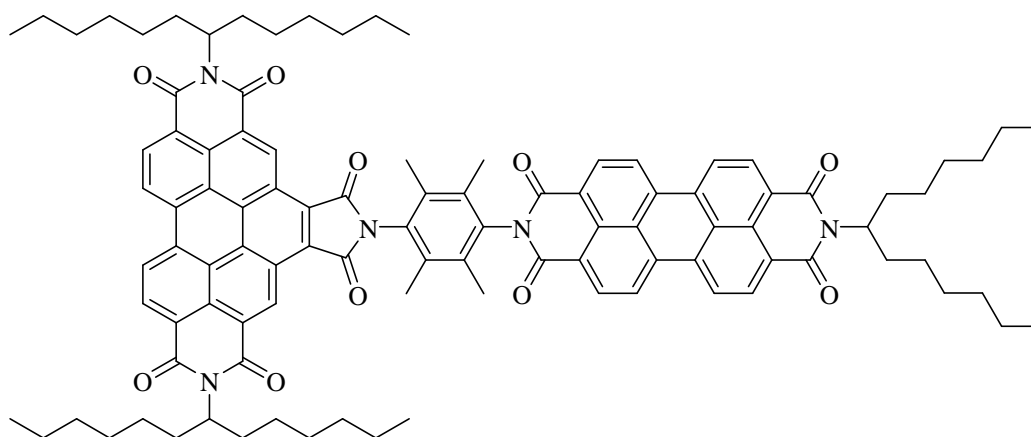
HRMS ($\text{C}_{60}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_6$):

Ber.	923.4873;	
Gef.	923.4866	$\Delta = -0.0007$.

$\text{C}_{60}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_6$ (923.5):

Ber.	C 77.98	H 7.09	N 4.55;
Gef.	C 77.86	H 7.33	N 4.50.

4.3.4.10 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6[4'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2(1*H*)-yl]2,3,5,6-tetramethylphenyl)-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11 (2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (43)



Es wurden 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**12**) (150 mg, 208 μmol) und 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexon (**44**) (100 mg, 118 μmol) in 3 mL Chinolin 15 h auf 230°C und 250 W Mikrowellenstrahlung erhitzt. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen unter starkem Rühren auf 200 mL 2 M HCl gegeben, 3 h gerührt, der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure und 300 mL dest. Wasser gewaschen bis der Durchlauf farblos erscheint. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 110°C getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit CHCl_3 /Methanol = 60:1 als Eluent, dann über Aluminiumoxid (neutral) mit CHCl_3 als Eluent.

Ausbeute: 108 mg (59 %) leuchtend roter Feststoff.

R_f -Wert (CHCl₃/MeOH = 80:1): 0.7

Schmelzpunkt: > 300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 (m), 2924 (s), 2855 (m), 2361 (w), 2340 (w), 1774 (w), 1721 (s), 1661 (s), 1626 (w), 1594 (m), 1578 (w), 1522 (w), 1484 (w), 1457 (m), 1431 (w), 1415 (w), 1405 (m), 1363 (m), 1336 (s), 1253 (w), 1204 (w), , 1175 (w), 1123 (w), 1018 (w), 963 (w), 851 (w), 810 (m), 767 (w), 746 (m), 727 (w), 722 (w), 667 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 10.62 (s, 1 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 10.58 (s, 1 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.47 (d, ³ J (H,H) = 8.4 Hz, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.26-9.17 (m, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 8.84 (d, ³ J (H,H) = 7.8 Hz, 2 H, CH_{arom.} Perylen), 8.76-8.70 (m, 2 H, CH_{arom.} Perylen), 5.38-5.28 (m, 2 H, 2×CH), 5.23-5.18 (m, 1 H, CH), 2.42-2.31 (m, 4 H, 2× β -CH₂), 2.30 (s, 6 H, 2×CH₃), 2.29-2.22 (m, 2 H, β -CH₂), 2.21 (s, 6 H, 2×CH₃), 2.00-1.91 (m, 4 H, 2× β -CH₂), 1.91-1.85 (m, 2 H, β -CH₂), 1.46-1.20 (m, 48 H, 24×CH₂), 0.85-0.82 ppm (m, 18 H, 6×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27.0°C): δ = 167.1, 162.8, 135.4, 134.2, 132.9, 132.5, 130.2, 128.4, 127.5, 125.3, 124.2, 123.6, 123.4, 123.2, 55.3, 54.8, 32.4, 31.8, 29.7, 29.2, 27.0, 26.9, 22.6, 15.9, 15.4, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ): 376.8 (41100), 410.6 (16500), 436.0 (43900), 465.8 (76700), 490.4 (57100), 527.2 nm (93900).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}): 534.8 (1.00), 577.2 nm (0.51).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0162, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 1.00.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm, $E_{436 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0123, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 1.00.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$, $E_{436 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0124$, Referenz: **Tetraester** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

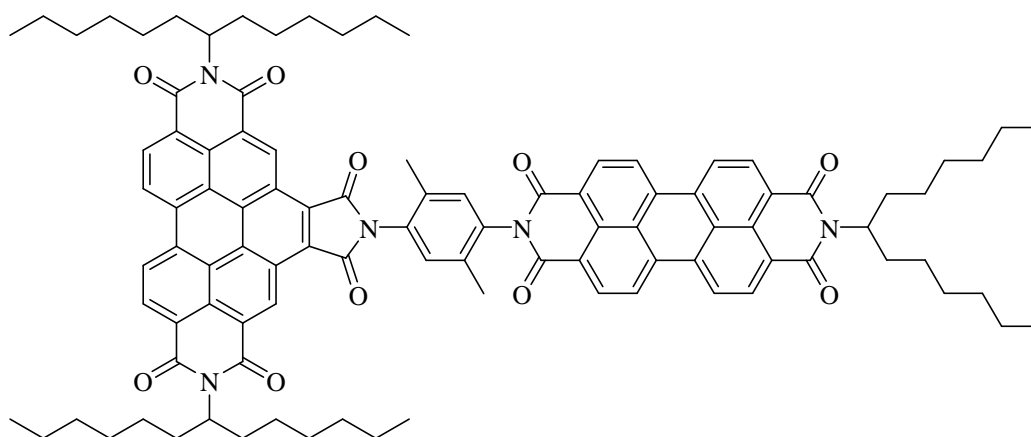
MS (DEP/EI): m/z (%): 1550 (14) [M^+], 1368 (39) [$M^+ + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 1186 (50) [$M^+ + \text{H} - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 1004 (74) [$M^+ + \text{H} - 3 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

MS (FAB+) m/z : 1550 [M^+], 1368 [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 1186 [$M^+ - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 1004 [$M^+ + 1 - 3 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

HRMS ($\text{C}_{101}\text{H}_{107}\text{N}_5\text{O}_{10}$): Ber. 1550.8135;
Gef. 1550.8051 $\Delta = 0.0084$.

$\text{C}_{101}\text{H}_{107}\text{N}_5\text{O}_{10}$ (1549.8): Ber. C 78.21 H 6.95 N 4.52;
Gef. C 77.84 H 7.03 N 4.35.

4.3.4.11 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6[4'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2(1*H*)-yl]2,5-dimethylphenyl-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11 (2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (52)



Es wurden 2-(4-Amino-2,5-dimethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**50**) (152 mg, 220 μ mol) und 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexon (**44**) (170 mg, 200 μ mol) in 2.5 mL Chinolin 15 h auf 230°C und 200 W Mikrowellenstrahlung erhitzt. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl gegeben, 3 h gerührt, der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 100 mL 2 M Salzsäure und 200 mL dest. Wasser gewaschen bis der Durchlauf farblos erscheint. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 110°C getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit CHCl₃/Methanol = 60:1 als Eluent, dann über Kieselgel mit CHCl₃ als Eluent.

Ausbeute: 134 mg (44 %) leuchtend roter Feststoff

R_F-Wert (CHCl₃/MeOH = 40:1): 0.8

Schmelzpunkt: > 300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2925 (m), 2856 (w), 1775 (w), 1703 (m), 1661 (s), 1626 (w), 1594 (m), 1579 (w), 1511 (w), 1457 (w), 1404 (m), 1363 (m), 1337 (s), 1318 (s), 1251 (m), 1174 (m), 1123 (w), 1108 (w), 963 (w), 852 (w), 810 (m), 766 (w), 746 (m), 728 (w), 660 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 10.59 (s, 1 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 10.55 (s, 1 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.44 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.22-9.12 (m, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 8.79 (d, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 2 H, CH_{arom.} Perylen), 8.70-8.63 (m, 6 H, CH_{arom.} Perylen), 7.52 (s, 1 H, CH_{arom.}), 7.39 (s, 1 H, CH_{arom.}), 5.38-5.27 (m, 2 H, CH), 5.25-5.19 (m, 1 H, CH), 2.42-2.31 (m, 4 H, β -CH₂), 2.41 (s, 3 H, CH₃), 2.29-2.23 (m, 2 H, β -CH₂), 2.29 (s, 3 H, CH₃), 1.99-1.92 (m, 4 H, β -CH₂), 1.92-1.85 (m, 2 H, β -CH₂), 1.45-1.20 (m, 48 H, 24×CH₂), 0.85-0.82 ppm (m, 18 H, 6×CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25.0°C): δ = 166.9, 163.1, 135.5, 135.3, 134.9, 134.3, 133.4, 132.0, 131.4, 131.3, 130.9, 130.0, 129.5, 128.3, 127.8, 127.5, 126.8, 126.4, 125.3, 124.2, 123.6, 123.4, 123.2, 123.1, 55.3, 54.8, 32.4, 31.8, 29.2, 29.2, 27.0, 26.9, 22.6, 18.2, 17.4, 14.1 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ): 377.8 nm (41600), 410.9 (17200), 436.5 (44800), 466.5 (77400), 490.6 (57800), 527.4 (94600).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}): 534.7 (1.00), 577.6 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0127, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 1.00.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0098, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 1.00.

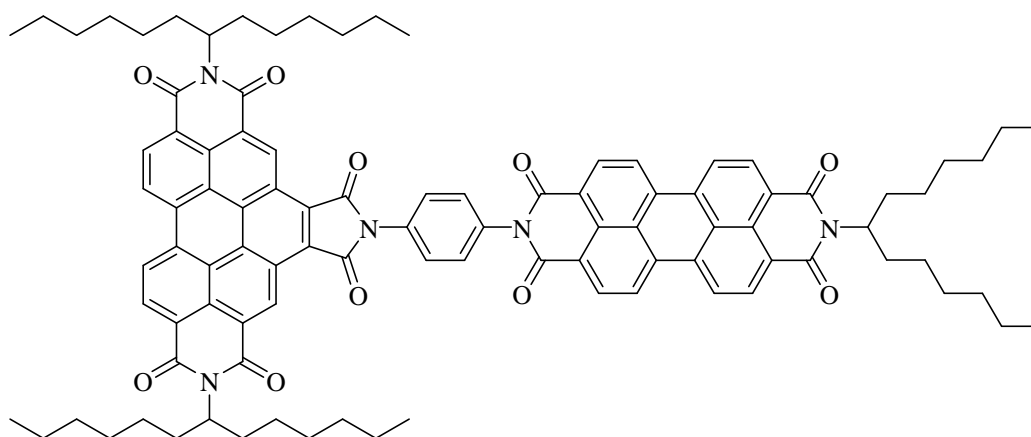
MS (MALDI): (Matrix: Anthracen) m/z : 1522 [M^+].

MS (FAB+) m/z : 1522 [M^+], 1340 [$M^+ - C_{13}H_{26}$], 1158 [$M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{26}$],
1004 [$M^+ - 3 \cdot C_{13}H_{26}$].

HRMS ($C_{99}H_{103}N_5O_{10}$): Ber. 1522.7739;
Gef. 1522.7769 $\Delta = 0.0030$.

$C_{99}H_{103}N_5O_{10}$ (1521.8): Ber. C 78.08 H 6.82 N 4.60;
Gef. C 77.90 H 6.94 N 4.49.

4.3.4.12 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6[4'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2(1*H*)-yl]phenyl-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11 (2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (48)



Es wurden 2-(4-Aminophenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**47**) (150 mg, 220 μ mol) und 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexon (**44**) (170 mg, 200 μ mol) in 2 mL Chinolin 15 h auf 230°C und 200 W Mikrowellenstrahlung erhitzt. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl gegeben, 3 h gerührt, der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 100 mL 2 M Salzsäure und 200 mL dest. Wasser gewaschen bis der Durchlauf farblos erscheint. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 110°C getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit CHCl₃/Methanol = 60:1 als Eluent, dann über Aluminiumoxid (neutral) mit CHCl₃ als Eluent.

Ausbeute: 60 mg (21 %) roter Feststoff.

R_f -Wert (CHCl₃/MeOH = 60:1): 0.4

Schmelzpunkt: > 300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 (w), 2924 (m), 2855 (w), 2021 (w), 1974 (w), 1940 (w), 1928 (w), 1773 (w), 1702 (m), 1659 (s), 1626 (w), 1593 (m), 1578 (w), 1514 (m), 1457 (w), 1432 (w), 1404 (m), 1364 (m), 1338 (s), 1317 (s), 1276 (w), 1243 (m), 1174 (m), 1158 (w), 1123 (w), 1106(w), 1021 (w), 963 (w), 944 (w), 841 (w), 810 (s), 794 (m), 776 (w), 764 (w), 745 (m), 724 (w), 699 (w), 659 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 10.58 (s, 1 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 10.54 (s, 1 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.39 (d, ³ J (H,H) = 8.5 Hz, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.22-9.12 (m, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 8.75 (d, ³ J (H,H) = 7.8 Hz, 2 H, CH_{arom.} Perylen), 8.68-8.53 (m, 6 H, CH_{arom.} Perylen), 7.96 (d, ³ J (H,H) = 8.6 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 7.63 (d, ³ J (H,H) = 8.6 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 5.37-5.28 (m, 2 H, CH), 5.23-5.18 (m, 1 H, CH), 2.41-2.31 (m, 4 H, β -CH₂), 2.30-2.24 (m, 2 H, β -CH₂), 2.01-1.93 (m, 4 H, β -CH₂), 1.92-1.86 (m, 2 H, β -CH₂), 1.45-1.20 (m, 48 H, 24×CH₂), 0.85-0.82 ppm (m, 18 H, 6×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27.0°C): δ = 166.9, 163.6, 131.9, 131.8, 131.0, 130.8, 130.0, 129.7, 129.6, 130.4, 126.9, 124.1, 123.2, 123.0, 126.5, 122.9, 55.2, 54.8, 34.1, 33.5, 32.4, 32.3, 31.8, 31.5, 29.7, 29.5, 29.2, 28.4, 27.0, 26.9, 26.4, 25.3, 22.6, 22.1, 21.3, 14.5, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ): 380.4 (39500), 411.6 (16300), 436.8 (41800), 466.5 (73100), 491.0 (55200), 528.1 nm (92100).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}): 535.2 (1.00), 577.8 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0112, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 1.00.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$, $E_{437 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0084$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

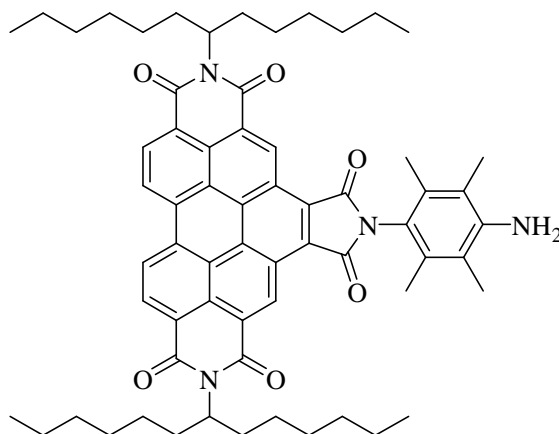
MS (MALDI): (Matrix: Anthracen) m/z : 1494 [M^+].

MS (FAB+) m/z : 1494 [M^+], 1312 [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 1131 [$M^{+2} - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 947 [$M^+ - 3 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

HRMS ($\text{C}_{97}\text{H}_{99}\text{N}_5\text{O}_{10}$):
Ber. 1494.7426;
Gef. 1494.7419 $\Delta = -0.0007$.

$\text{C}_{97}\text{H}_{99}\text{N}_5\text{O}_{10}$ (1493.7):
Ber. C 77.94 H 6.68 N 4.68;
Gef. C 77.57 H 6.78 N 4.50.

4.3.4.13 6-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11 (2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (60)



Es wurden 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-diamin (**11**) (49 mg, 0.30 mmol), 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexon (**44**) (42.5 mg, 50.0 μ mol) und Chinolin (2 mL) 4 h bei 220°C und 100 W Mikrowellenstrahlung gerührt.

Die dunkelgelbe Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 16 h im Trockenschrank bei 110°C getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit CHCl₃/MeOH = 60:1 als Eluent.

Ausbeute: 39 mg (78 %) gelb-grüner Feststoff.

***R_F*-Wert (CHCl₃/MeOH = 60:1):** 0.7

Schmelzpunkt: > 300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3486 (w), 3404 (w), 3081 (w), 2953 (m), 2922 (m), 2854 (m), 2358 (w), 1771 (w), 1711 (s), 1660 (s), 1625 (m), 1594 (m), 1522 (w), 1495 (m), 1415 (m), 1395 (m), 1375

(m), 1365 (m), 1345 (w), 1309 (s), 1276 (w), 1250 (w), 1234 (w), 1206 (w), 1176 (w), 1113 (m), 945 (w), 875 (w), 848 (w), 813 (m), 797 (w), 780 (w), 767 (m), 750 (m), 725 (w), 699 (w), 661 (w), 647 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 10.58 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 10.54 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 9.45 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 9.26-9.14 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 5.36-5.25 (m, 2 H, 2 \times CH), 3.90 (br, 2 H, NH_2), 2.39-2.28 (m, 4 H, 2 $\times\beta\text{-CH}_2$), 2.22 (s, 6 H, 2 $\times\text{CH}_3$), 2.20 (s, 6 H, 2 $\times\text{CH}_3$), 1.97-1.91 (m, 4 H, 2 $\times\beta\text{-CH}_2$), 1.45-1.16 (m, 32 H, 16 $\times\text{CH}_2$), 0.82 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 12 H, 4 $\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 167.5, 133.4, 132.5, 130.1, 128.3, 127.8, 127.5, 125.3, 124.1, 123.6, 55.3, 32.4, 31.8, 29.2, 27.0, 22.6, 15.5, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 273.4 (35000), 371.8 (37400), 411.2 (14900), 436.0 (39100), 465.8 nm (60300).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 436 nm, $E_{436 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0131, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 0.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 995 (100) [$M^+ + \text{H}$], 813 (28) [$M^+ + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 631 (19) [$M^+ + \text{H} - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

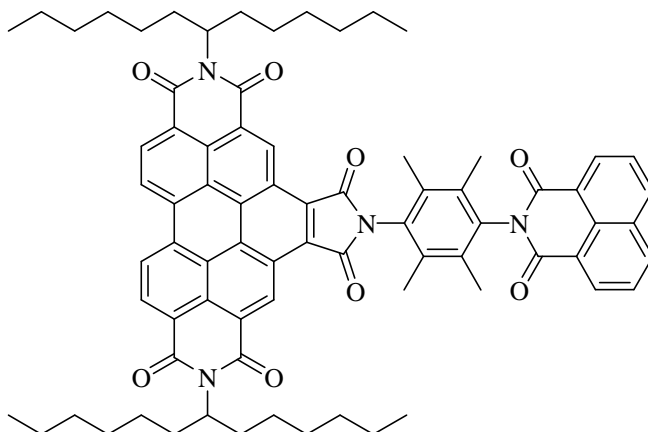
HRMS ($\text{C}_{64}\text{H}_{75}\text{N}_4\text{O}_6$):

Ber.	995.5608;	
Gef.	995.5656	Δ = 0.0048.

$\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_6$ (994.6):

Ber.	C 77.23	H 7.49	N 5.63;
Gef.	C 77.08	H 7.46	N 5.53.

4.3.4.14 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-[6-(4'-(Benzo[*de*]isochinolin-1,3-dion))-2,3,5,6-tetramethylphenyl-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11 (2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (59)



Es wurden 6-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (**60**) (238 mg, 239 μmol), Benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (**17**) (118 mg, 595 μmol), Zinkacetat (18 mg, 0.10 mmol) und Chinolin (3 mL) 8 h bei 210°C gerührt.

Die dunkelgelbe Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 500 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 500 mL 2 M Salzsäure, 500 mL heißem dest. Wasser und 500 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 14 h im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit CH_2Cl_2 als Eluent.

Ausbeute: 187 mg (67 %) leuchtend gelber Feststoff.

R_f -Wert (CH_2Cl_2): 0.8

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3853 (w), 3744 (w), 3649 (w), 2953 (m), 2925 (m), 2854 (m), 2358 (w), 2152 (w), 1772 (w), 1715 (s), 1662 (s), 1626 (w), 1593 (w), 1558 (w), 1539 (w), 1521 (w), 1506 (w), 1456 (w), 1436 (w), 1415 (m), 1365 (m), 1347 (m), 1319 (s), 1274 (w), 1237 (m), 1218 (m), 1119 (w), 1026 (w), 956 (w), 895 (w), 845 (w), 813 (m), 772 (s), 721 (w), 668 (w), 661 (w), 643 (w), 613 (w), 604 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 10.61 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 10.56 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 9.50 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 9.23 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 8.74 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Naphthalimid}}$), 8.34 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Naphthalimid}}$), 7.88-7.85 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Naphthalimid}}$), 5.35-5.27 (m, 2 H, 2 \times CH), 2.41-2.30 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.35 (s, 6 H, 2 \times CH₃), 2.17 (s, 6 H, 2 \times CH₃), 1.98-1.91 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.45-1.20 (m, 32 H, 16 \times CH₂), 0.82 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 12 H, 4 \times CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 167.1, 163.6, 134.4, 134.0, 133.5, 132.9, 131.8, 128.4, 127.8, 127.5, 127.1, 125.3, 124.1, 123.6, 122.7, 55.3, 32.4, 31.8, 29.7, 29.2, 27.0, 22.6, 15.9, 15.4, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 273.8 (27700), 354.6 (39700), 376.7 (41400), 410.9 (14700), 436.1 (38800), 466.5 nm (60600).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 476.6 (1.00), 508.4 nm (0.69).

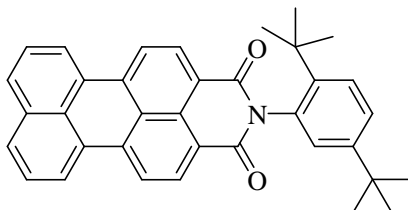
Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$, $E_{436 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0154$, Referenz:

C25 mit $\Phi = 1.00$): 0.37.

MS (FAB) m/z : 1176 [$M^+ + 2\text{H}$], 993 [$M^+ + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

$\text{C}_{76}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_8$ (1174.6):	Ber.	C 77.66	H 6.69	N 4.77;
	Gef.	C 77.27	H 6.64	N 4.83.

4.3.4.15 2-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (62)³⁶



In ein verschließbares dickwandiges Glasrohr (Seal Tube[®] der Fa. Ace Glass) wurden Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon (**1**) (2.42 g, 6.16 mmol), Zn(OAc)₂ · 2H₂O (0.87 g, 4.0 mmol), Imidazol (12 g), Wasser (5.3 mL) und 2,5-Di-*tert*-butylanilin (**8**) (0.69 mg, 3.4 mmol) gegeben und mit einem Teflonstopfen fest verschlossen. Die Reaktionsmischung wurde homogenisiert und dreimal 10 h auf 190°C erhitzt.

Die Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen in Ethanol aufgenommen und unter Rühren mit 200 mL 2 M HCl versetzt. Das Ethanol wurde größtenteils am Rotationsverdampfer entfernt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und für 2 d bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit Chloroform als Eluent.

Ausbeute: 1.51 g (48 %) leuchtend oranger Feststoff.

R_F-Wert (CHCl₃): 0.5

Schmelzpunkt: > 300°C (Lit.: > 300°C)³⁶

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 8.60 (d, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, 2 H, CH_{arom.} Perylen), 8.39 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 2 H, CH_{arom.} Perylen), 8.37 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 2 H, CH_{arom.} Perylen), 7.87 (d, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 2 H, CH_{arom.} Perylen), 7.62 (dd, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 2 H, CH_{arom.} Perylen), 7.59 (d, ³*J*(H,H) = 8.5 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.45 (dd, ³*J*(H,H) = 8.7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 2.2 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.03 (d, ⁴*J*(H,H) = 2.1 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 1.33 (s, 9 H, 3×CH₃), 1.29 ppm (s, 9 H, 3×CH₃).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 164.9, 149.9, 143.8, 137.4, 134.2, 133.1, 131.8, 130.9, 130.2, 129.2, 128.7, 127.9, 127.8, 127.0, 127.0, 126.1, 123.7, 121.3, 120.1, 35.5, 34.2, 31.7, 31.2 ppm.

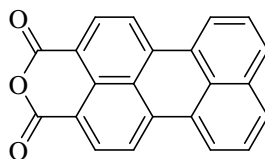
UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(E_{\text{rel}})$ = 485.4 (1.00), 508.8 nm (0.96).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}})$ = 539.9 (1.00), 579.4 nm (0.82).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 485 nm, $E_{485 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0222, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.95.

MS (DEP/EI) m/z (%): 509 (14) [M^+], 452 (100) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$].

HRMS ($\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}$):	Ber.	509.2355;	
	Gef.	509.2351	$\Delta = -0.0004$.

4.3.4.16 Benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochromen-1,3-dion (63)⁷²

Es wurden unter Argon 2-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**62**) (2.7 g, 5.3 mmol) in 80 mL *tert*-Butanol auf 110°C erhitzt. Nach 1.5 h Rühren wurde fein gemörseretes 85 %iges KOH (1.4 g, 21 mmol) zugesetzt und 1 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurden 400 mL eines Gemisches von 2 M Salzsäure/Eisessig (1:1) zugegeben. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt, mit je 200 mL 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und bei 100°C 16 h getrocknet.

Für die Aufreinigung des Pigments wurde der Feststoff mit 1 L kochender 10 % Kaliumcarbonat-Lösung behandelt und mit selbiger und heißem dest. Wasser gewaschen bis der Durchlauf farblos erscheint. Der verbleibende orangefarbene Feststoff (10 %) konnte als das Edukt **62** identifiziert und zurück gewonnen werden.

Die vereinigten wässrigen Phasen wurden unter leichtem Rückfluss mit Eisessig sauer gestellt. Das gewünschte Produkt fiel als feines rotes Pulver aus und wurde abfiltriert.

Ausbeute: 1.4 g (83 %) roter Feststoff.

***R_f*-Wert (CHCl₃/MeOH 50:1):** 0.8

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 8.68-8.60 (m, 4 H), 8.51-8.45 (m, 2 H), 7.97-7.92 (m, 2 H), 7.70-7.65 ppm (m, 2 H).

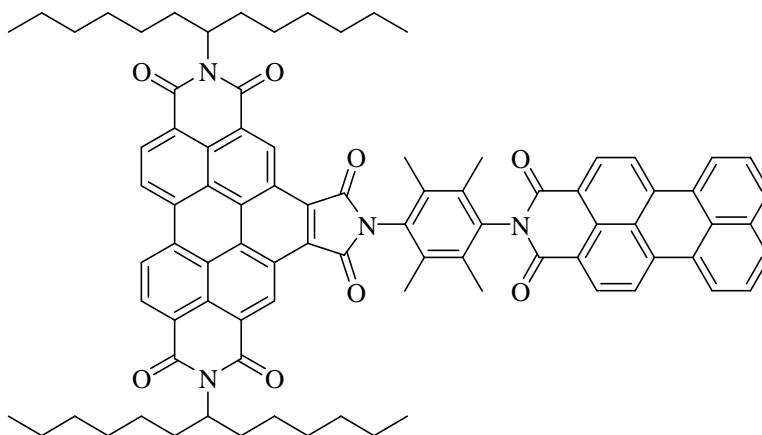
MS (DEP/EI) *m/z* (%): 322 (100) [*M*⁺], 278 (28), 250 (58) [*M*⁺ – C₂O₃].

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (*E*_{rel}) = 266.4 (0.94), 353.6 (0.15), 487.6 (1.00), 508.0 nm (0.91).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (*I*_{rel}) = 545.3 (1.00), 583.8 nm (0.82).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, $E_{350 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0137 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

4.3.4.17 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-[6-(4'-(benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion)]-2,3,5,6-tetramethylphenyl-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11 (2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (61)



Es wurden 6-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (**60**) (150 mg, 151 μ mol), Benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochromen-1,3-dion (**63**) (40 mg, 0.12 mmol), Zinkacetat (5 mg, 27 μ mol) und Chinolin (3 mL) 8.5 h bei 210°C gerührt.

Die orange Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 400 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 500 mL 2 M Salzsäure, 500 mL 6 M Salzsäure, 500 mL heißem dest. Wasser und 500 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit CHCl₃/MeOH = 80:1 als Eluent, dann über Kieselgel mit CHCl₃/MeOH = 60:1 als Eluent.

Ausbeute: 35 mg (21 %) roter Feststoff.

R_f -Wert (CHCl₃/MeOH = 60:1): 0.8

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3853 (w), 3744 (w), 3649 (w), 3322 (w), 2922 (m), 2856 (m), 2361 (w), 2339 (w), 1973 (w), 1925 (w), 1772 (w), 1718 (m), 1704 (s), 1666 (s), 1625 (w), 1593.0 (m), 1578 (w), 1521 (w), 1500 (w), 1457 (m), 1413 (m), 1393 (w), 1352 (s), 1317 (s), 1273 (w), 1246 (m), 1233 (w), 1198 (w), 1176 (m), 1114 (w), 1112 (w), 1021 (w), 971 (w), 945 (w), 918 (w), 885 (w), 854 (w), 845 (w), 837 (w), 810 (s), 795 (w), 761 (m), 753 (m), 747 (s), 726 (w), 698 (w), 665 (w), 659 (w), 644 (w), 630 (w), 621 (w), 613 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 10.61 (s, 1 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 10.56 (s, 1 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.47 (d, ³ J (H,H) = 8.5 Hz, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.23 (d, ³ J (H,H) = 8.4 Hz, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 8.72 (d, ³ J (H,H) = 7.8 Hz, 2 H, CH_{arom.} Perylen), 8.50 (d, ³ J (H,H) = 7.8 Hz, 2 H, CH_{arom.} Perylen), 8.49 (d, ³ J (H,H) = 7.8 Hz, 2 H, CH_{arom.} Perylen), 7.96 (d, ³ J (H,H) = 7.8 Hz, 2 H, CH_{arom.} Perylen), 7.66 (dd, ³ J (H,H) = 8.4 Hz, ³ J (H,H) = 8.4 Hz, 2 H, CH_{arom.} Perylen), 5.38-5.26 (m, 2 H, 2×CH), 2.42-2.30 (m, 4 H, 2× β -CH₂), 2.28 (s, 6 H, 2×CH₃), 2.20 (s, 6 H, 2×CH₃), 1.99-1.90 (m, 4 H, 2× β -CH₂), 1.46-1.17 (m, 32 H, 16×CH₂), 0.82 ppm (t, ³ J (H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 167.1, 163.3, 137.8, 133.9, 133.5, 133.0, 132.1, 131.1, 129.2, 128.4, 127.6, 127.1, 125.3, 124.1, 124.0, 123.6, 120.9, 120.3, 55.3, 32.4, 31.8, 29.7, 29.2, 27.0, 22.6, 15.9, 15.4, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 264.6 (0.69), 374.6 (0.46), 410.6 (0.21), 436.8 (0.57), 466.6 (1.00), 511.2 nm (0.56).

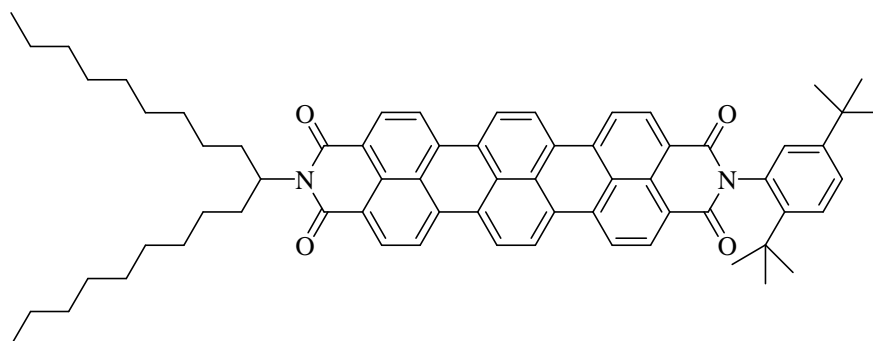
Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 544.9 (1.00), 582.9 nm (0.80).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm, $E_{436 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0214, Referenz: **28** mit Φ = 1.00): 0.68.

MS (FAB) m/z : 1299 [$M^+ + H$], 935 [$M^+ + H - 2 \cdot C_{13}H_{26}$].

C₇₆H₇₈N₄O₈ (1298.6):	Ber.	C 79.48	H 6.36	N 4.31;
	Gef.	C 78.65	H 6.14	N 4.36.

4.3.4.18 2-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-11-(1-nonyldecyl)-benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (64)



Es wurden unter Argon-Schutzgas *t*BuOK (0.10 g, 0.90 mmol), Diazabicyclo[4.3.0.]non-5-en (149 mg, 1.20 mmol) und Toluol (1.0 mL) vorgelegt und 15 min bei 130°C gerührt. Anschließend wurden 2-(1-Nonyldecyl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**14**) (93 mg, 0.20 mmol) und 2-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**62**) (51 mg, 0.1 mmol) in 2 mL Toluol bei 80°C gelöst und zu der Reaktionslösung langsam über 15 min hinzuge tropft. Die Reaktionslösung färbte sich dabei dunkelblau. Der Reaktionsmischung wurden nach 15 min nochmals 2-(1-Nonyldecyl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**14**) (93 mg, 0.20 mmol) zugesetzt und diese 3 h bei 130°C gerührt.

Die Reaktion wurde durch Abkühlen und Zugabe von 2 M HCl (80 mL) beendet. Die schwarzblaue Reaktionsmischung wurde dreimal mit 20 mL Chloroform extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit Chloroform als Eluent.

Ausbeute: 12 mg (12 %) tiefblauer Feststoff.

***R_f*-Wert (CHCl₃):** 0.2

Schmelzpunkt: 280°C

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.60-8.18 (m, 12 H, CH_{arom} , Terrylen), 7.60 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.9 Hz, 1 H, CH_{arom}), 7.47 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.8 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2.2 Hz, 1 H, CH_{arom}), 7.15 (s, 1 H, CH_{arom}), 5.24-5.16 (m, 1 H, CH), 2.31-2.25 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.95-1.88 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.39-1.16 (m, 46 H, $6\times\text{CH}_3$, $14\times\text{CH}_2$), 0.82 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 12 H, $2\times\text{CH}_3$).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 555.6 (0.18), 599.4 (0.51), 653.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 668.2 (1.00), 731.3 nm (0.47).

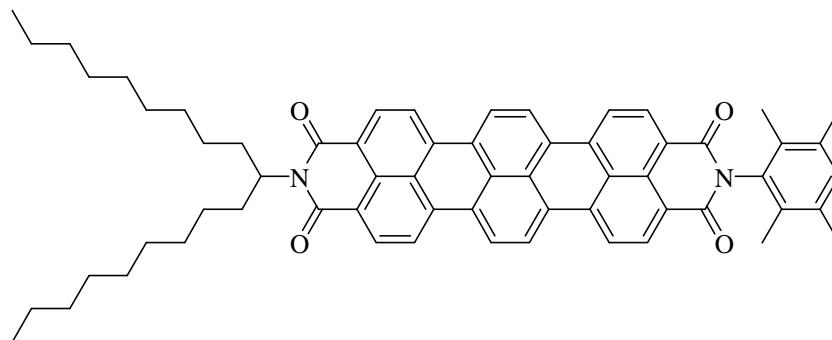
Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 599 nm, $E_{599 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0096, Referenz: **7** mit Φ = 0.94): 0.94.

MS (DEP/EI) m/z (%): 968 (40) [M^+], 911 (34) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 703 (21) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$].

HRMS ($\text{C}_{67}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_4$):

Ber.	968.5492;	
Gef.	968.5501	Δ = 0.0009.

4.3.4.19 2-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-11-(1-nonyldecyl)-benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*, 11*H*)-tetraon (40)



Es wurden unter Argon 2,3,5,6-Tetramethylanilin (**37**) (15 mg, 0.1 mmol), 11-(Nonyldecyl)-1*H*-benzo[13,14]isochromeno[6',5',4':8,9,10]pentapheno[3,4,5-*def*]isochinolin-1,3,10,12(11*H*)tetraon (**39**) (39 mg, 50 μ mol), Zinkacetat (1.8 mg, 10 μ mol) und Chinolin (1.5 mL) 4 h bei 210°C gerührt.

Die tiefblaue Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen unter starkem Rühren auf 200 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 200 mL 2 M Salzsäure, 200 mL heißem dest. Wasser und 200 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 80:1$ als Eluent, dann über Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 200:1$ als Eluent.

Ausbeute: 14 mg (31 %) tiefblauer Feststoff.

R_f -Wert (CHCl_3): 0.2

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (m), 2853 (m), 1698 (s), 1657 (s), 1585 (s), 1574 (m), 1506 (w), 1465 (w), 1419 (m), 1379 (m), 1355 (s), 1327 (m), 1301 (w), 1249 (w), 1208 (w), 1184 (w), 1146 (w), 1110 (w), 1014 (w), 958 (w), 893 (w), 841 (w), 832 (w), 806 (m), 791 (w), 749 (w), 736 (w), 730 (w), 694 (w), 680 (w), 666 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.73 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Terrylen}}$), 8.66-8.50 (m, 10 H, $\text{CH}_{\text{arom. Terrylen}}$), 7.11 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.24-5.19 (m, 1 H, CH), 2.32 (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$), 2.31-2.24 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), , 2.05 (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$), 1.92-1.85 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.41-1.17 (m, 28 H, $14\times\text{CH}_2$), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 163.2, 136.1, 135.3, 134.6, 132.3, 131.9, 131.1, 131.0, 130.8, 130.4, 129.7, 128.6, 126.3, 125.9, 124.4, 124.2, 121.8, 121.5, 121.4, 54.6, 32.4, 31.9, 29.6, 29.3, 27.0, 22.6, 15.1, 14.3, 14.1 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 557.6 (21100), 600.0 (66400), 653.8 nm (131300).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 669.3 (1.00), 734.8 nm (0.42).

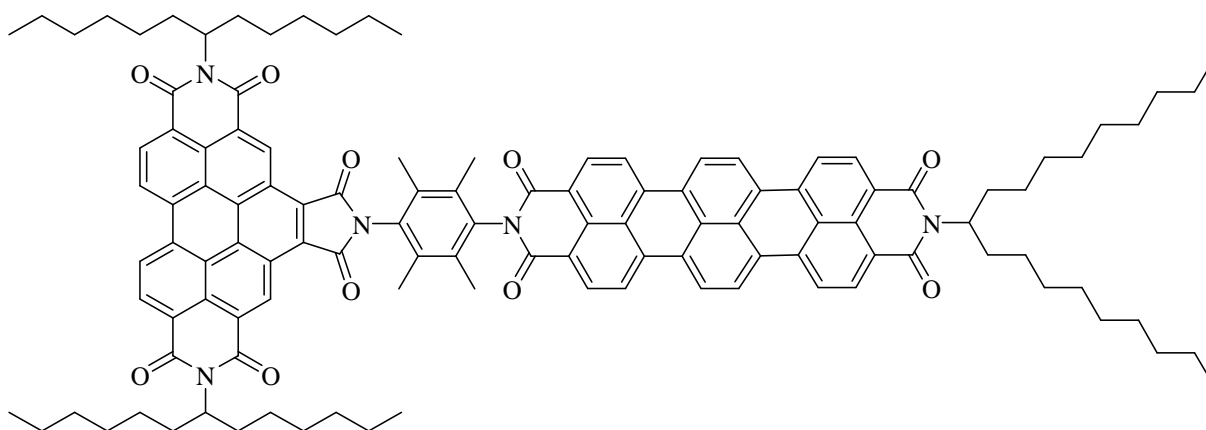
Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 600 nm, $E_{600 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0167, Referenz: **7** mit Φ = 0.94): 0.94.

MS (DEP/EI) m/z (%): 912 (69) [M^+], 647 (59) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$], 514 (26) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38} - \text{C}_{10}\text{H}_{13}$].

HRMS ($\text{C}_{63}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_4$):

Ber.	927.4866;	
Gef.	927.4836	$\Delta = -0.0030.$

4.3.4.20 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6[4'-(3,8,9,10-tetrahydro-11-(1-nonyldecyl)benzo[13,14]pentapheno1,3,8,10-tetraoxoanthra[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-yl-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (58)



Es wurden 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethyl-phenyl)-11-(1-nonyldecyl)-benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**41**) (28 mg, 30 μmol) und 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexon (**44**) (51 mg, 60 μmol) in 2 mL Chinolin 9 h auf 230°C und 200 W Mikrowellenstrahlung erhitzt. Die grünblaue Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl gegeben, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 18 h im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (basisch) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 80:1$ als Eluent, dann über Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 80:1$ als Eluent, dann über Aluminiumoxid (neutral) mit CH_2Cl_2 als Eluent, dann über Aluminiumoxid (schwach sauer) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 100:1$ als Eluent.

Ausbeute: 34 mg (64 %) dunkelgrüner Feststoff.

R_f -Wert (CHCl₃/MeOH = 60:1): 0.8

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957 (m) 2924 (m), 2855 (m), 1774 (w), 1721 (m), 1707 (s), 1662 (s), 1587 (s), 1522 (w), 1506 (w), 1460 (m), 1415 (m), 1395 (w), 1379 (m), 1354 (s), 1319 (s), 1260 (m), 1204 (w), 1176 (w), 1095 (m), 1017 (w), 946 (w), 869 (w), 842 (w), 809 (s), 767 (w), 749 (m), 723 (w), 696 (w), 684 (w), 662 (w), 645 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 10.66-10.58 (m, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.51 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.29-9.19 (m, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 8.84-8.58 (m, 10 H, CH_{arom.} Terrylen), 5.39-5.28 (m, 2 H, CH_{Benzoperylen}), 5.26-5.19 (m, 1 H, CH_{Terrylen}), 2.43-2.32 (m, 4 H, β -CH₂), 2.32-2.25 (m, 2 H, β -CH₂), 2.30 (s, 6 H, 2×CH₃), 2.22 (s, 6 H, 2×CH₃), 2.00-1.92 (m, 4 H, β -CH₂), 1.92-1.84 (m, 2 H, β -CH₂), 1.46-1.17 (m, 60 H, 30×CH₂), 0.85-0.80 ppm (m, 18 H, 6×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27.0°C): δ = 167.0, 163.1, 134.0, 133.0, 130.9, 128.4, 127.6, 123.7, 121.7, 121.6, 55.7, 55.3, 32.4, 31.9, 31.8, 29.6, 29.3, 27.0, 22.6, 22.6, 15.9, 15.4, 14.1, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ): 377.1 (44400), 410.2 (18400), 436.5 (40000), 466.5 (62300), 557.6 (23600), 601.1 (73000), 654.5 nm (143000).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}): 669.9 (1.00), 734.7 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0169, Referenz: **C25 (29)** mit Φ = 1.00): 0.63.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0169, Referenz: **28** mit Φ = 1.00): 0.62.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 601 \text{ nm}$, $E_{601 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0306$, Referenz: **33** mit $\Phi = 0.89$): 0.91.

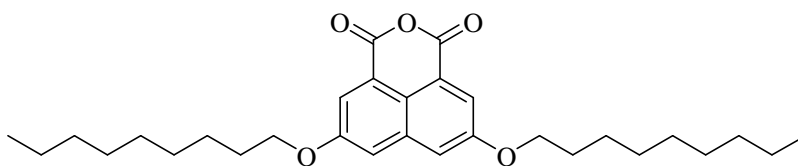
MS (MALDI): (Matrix: Anthracen) m/z : 1758 [M^+].

MS (FAB+) m/z : 1758 [M^+], 1576 [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 1492 [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$].

HRMS ($\text{C}_{117}\text{H}_{123}\text{N}_5\text{O}_{10}$): Ber. 1758.9304;
Gef. 1758.9266 $\Delta = -0.0038$.

$\text{C}_{117}\text{H}_{123}\text{N}_5\text{O}_{10}$ (1757,9):	Ber.	C 79.88	H 7.05	N 3.98;
	Gef.	C 79.53	H 7.02	N 3.95.

4.3.4.21 5,8-Bis-nonyloxybenzo[de]isochromen-1,3-dion (68)



Es wurden 0.30 g (7.5 mmol) Natriumhydrid (60 %) unter Argon zweimal mit Pentan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das vom Lösemittel befreite Natriumhydrid wurde zu einer Lösung aus 5,8-Dihydroxybenzo[de]isochromen-1,3-dion (**67**) (0.7 g, 3 mmol) in 100 mL trockenem DMF gegeben. Nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur wurden 1.8 mL (9.4 mmol) 1-Bromnonan zugeben und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit 50 mL Eisessig und 100 mL dest. Wasser gewaschen und über Nacht im Trockenschrank bei 100°C getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 486 mg (33 %) leicht beigefarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: 163.2 - 163.3°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3853 (w), 3744 (w), 2952.5 (m), 2919 (m), 2850 (m), 2360 (w), 1789 (w), 1767 (s), 1741 (s), 1684 (w), 1652 (w), 1628 (m), 1579 (w), 1558 (w), 1539 (w), 1522 (w), 1467 (m), 1405 (m), 1450 (m), 1392 (m), 1366 (w), 1278 (s), 1199 (w), 1170 (m), 1139 (s), 1068 (m), 1056 (w), 1039 (w), 1018 (m), 970 (w), 949 (w), 930 (w), 898 (w), 877 (m), 805 (w), 793 (w), 774 (w), 761 (w), 720 (m), 668 (w), 620 (w), 616 (w), 606 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 8.02 (d, ⁴*J*(H,H) = 2.4 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 7.43 (d, ⁴*J*(H,H) = 2.4 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 4.12 (t, ³*J*(H,H) = 6.5 Hz, 4 H, 2×CH₂), 1.90-1.87 (m, 4 H, 2×CH₂), 1.54-1.24 (m, 24 H, 12×CH₂), 0.89 ppm (t, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 160.3, 158.4, 135.1, 121.9, 120.8, 119.7, 113.8, 68.9, 31.9, 29.5, 29.3, 29.2, 29.0, 26.0, 22.7, 14.1 ppm.

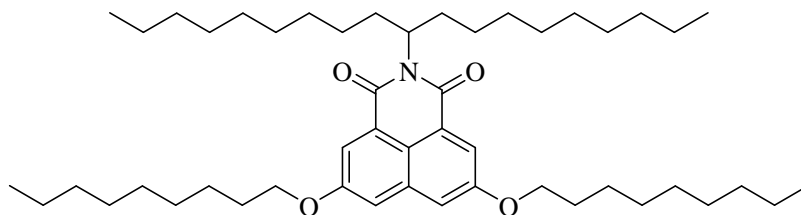
MS (DEP/EI) m/z (%): 482 (84) [M^+], 356 (41) [$M^+ - C_9H_{18}$], 230 (100) [$M^+ - C_{18}H_{36}$].

HRMS ($C_{30}H_{42}O_5$):

Ber.	482.3022;	
Gef.	482.3033	$\Delta = 0.0011$.

$C_{30}H_{42}O_5$ (482.3):

Ber.	C 74.65	H 8.77
Gef.	C 74.17	H 8.16.

4.3.4.22 2-(1-Nonyldecyl)-5,8-bis-nonyloxybenzo[de]isochinolin-1,3-dion (69)

Es wurden unter Argon 1-Nonyldecylamin (**10**) (0.56 g, 2.0 mmol), 5,8-Bis-nonyloxybenzo[de]isochromen-1,3-dion (**68**) (0.47 g, 1.00 mmol) und Imidazol (4 g) 1.5 h bei 120°C gerührt.

Die Reaktion wurde nach etwas Abkühlen durch Zugabe von 80 mL 2 M HCl unter starkem Rühren beendet. Nach 30 min Rühren wurde die Reaktionsmischung dreimal mit je 30 mL CHCl₃ extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit CHCl₃/isoHexan = 1:1 als Eluent.

Ausbeute: 532 mg (74 %) gelbliches Öl.

R_f-Wert (CHCl₃): 0.92

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 (m), 2920 (s), 2852 (m), 2359 (w), 2333 (w), 1700 (m), 1662 (m), 1626 (s), 1585 (w), 1522 (w), 1465 (m), 1444 (s), 1419 (m), 1405 (m), 1378 (m), 1309 (m), 1283 (m), 1267 (s), 1208 (w), 1160 (s), 1079 (w), 1041 (w), 1007 (w), 904 (w), 875 (w), 862 (w), 816 (w), 803 (s), 758 (w), 732 (w), 721 (w), 688 (w), 668 (w), 640 (w), 613 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 8.04 (d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 2 H), 7.36 (d, ⁴J(H,H) = 2.2 Hz, 2 H), 5.19-5.05 (m, 1 H, CH), 4.12 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H, 2×CH₂), 2.24-2.16 (m, 2 H, CH₂) 1.88-1.83 (m, 2 H, CH₂) 1.83-1.76 (m, 4 H, CH₂), 1.53-1.16 (m, 52 H, 26×CH₂), 0.89 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2×CH₃), 0.84 ppm (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 165.3, 164.2, 158.3, 134.9, 124.5, 123.8,

120.2, 119.2, 112.5, 68.7, 54.5, 32.4, 31.9, 29.7, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 26.9, 26.0, 22.6, 14.1 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 369.4 (1.00), 384 nm (0.98).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 416.7 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm, $E_{436 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0197, Referenz: **28** mit Φ = 1.00): 0.27.

MS (DEP/EI) m/z (%): 748 (18) [M^+], 481 (100) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$].

HRMS (C₄₉H₈₁NO₄):

Ber.	747.6166;	
Gef.	747.6170	Δ = 0.0004.

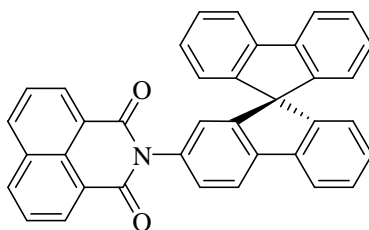
C₄₉H₈₁NO₄ (747.6):

Ber.	C 78.66	H 10.91	N 1.87;
Gef.	C 78.92	H 11.17	N 1.82.

4.3.5 Amorphe funktionale Fluoreszenzfarbstoffe

4.3.5.1 Synthese von 9,9'-Spirobifluoren-funktionalisierten Perylenfarbstoffen

4.3.5.1.1 2-(9,9'-Spirobi[fluoren]-7-yl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (73)



Es wurden unter Argon 9,9'-Spirobi[fluoren]-2-amin (**71**) (169 mg, 510 μmol), Benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (**17**) (120 mg, 605 μmol), Zinkacetat (19 mg, 104 μmol) und Chinolin (4 mL) 6 h bei 210°C gerührt.

Die bräunliche Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit CH_2Cl_2 als Eluent.

Ausbeute: 222 mg (85 %) farbloser Feststoff.

R_f -Wert (CH_2Cl_2): 0.5

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1708 (m), 1667 (s), 1626 (w), 1586 (w), 1512 (w), 1489 (w), 1466 (w), 1447 (m), 1435 (m), 1372 (w), 1351 (s), 1298 (s), 1284 (w), 1263 (w), 1237 (s), 1204 (w), 1191 (s), 1150 (m), 1125 (w), 1112 (m), 1070 (w), 1026 (w), 1004 (w), 982 (w), 952 (w), 943 (w), 920 (w), 898 (m), 880 (w), 864 (w), 848 (m), 839 (m), 821 (m), 785 (s), 774 (m), 762 (s), 751 (s), 737 (m), 724 (s), 698 (m), 664 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.53 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$ Naphtalin), 8.20 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$ Naphtalin), 8.01 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, 1 H), 7.89 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.7 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.78 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.7 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.72 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$ Naphtalin), 7.40-7.42 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.15-7.12 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.78 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.7 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.73-6.71 ppm (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 164.1, 149.6, 149.5, 148.2, 142.3, 141.7, 140.9, 134.8, 134.1, 131.6, 131.4, 128.3, 128.1, 127.8, 126.9, 124.7, 124.3, 124.0, 122.8, 120.6, 120.3, 119.8, 66.0 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 268.2 (1.00), 299.2 (0.55), 310.8 (0.85), 335.4 (0.65), 350.2 nm (0.54).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 335 nm, $E_{335 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0262, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 0.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 511 (100) [M^+], 315 (13) [$M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_7\text{NO}_2$].

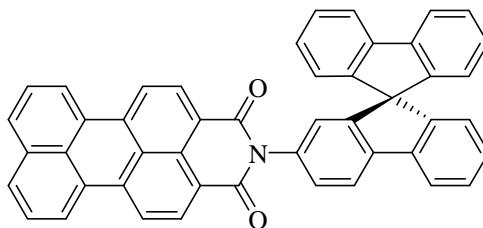
HRMS ($\text{C}_{37}\text{H}_{21}\text{NO}_2$):

Ber.	511.1572;	
Gef.	511.1565	Δ = - 0.0007.

$\text{C}_{37}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (511.2):

Ber.	C 86.87	H 4.14	N 2.74;
Gef.	C 85.73	H 4.16	N 2.63.

4.3.5.1.2 2-(9,9'-Spirobi[fluoren]-7-yl)-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (74)



Es wurden unter Argon 9,9'-Spirobi[fluoren]-2-amin (**71**) (133 mg, 400 μ mol), Benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochromen-1,3-dion (**63**) (129 mg, 400 μ mol), Zinkacetat (15 mg, 80 μ mol) und Chinolin (4 mL) 6 h bei 210°C gerührt.

Die rote Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 80:1$ als Eluent.

Ausbeute: 165 mg (65 %) orangefarbener Feststoff

R_f -Wert (CH_2Cl_2): 0.3

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1708$ (m), 1667 (s), 1626 (w), 1586 (w), 1512 (w), 1489 (w), 1466 (w), 1447 (m), 1435 (m), 1372 (w), 1351 (s), 1298 (s), 1284 (w), 1263 (w), 1237 (s), 1204 (w), 1191 (s), 1150 (m), 1125 (w), 1112 (m), 1070 (w), 1026 (w), 1004 (w), 982 (w), 952 (w), 943 (w), 920 (w), 898 (m), 880 (w), 864 (w), 848 (m), 839 (m), 821 (m), 785 (s), 774 (m), 762

(s), 751 (s), 737 (m), 724 (s), 698 (m), 664 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.53 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$ Perylen), 8.44 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$ Perylen), 8.40 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$ Perylen), 8.02 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.91-7.88 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.78 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.63 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.40-7.32 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.16-7.12 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.88 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.7 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.73-6.71 ppm (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 298.2 (0.48), 311.0 (0.59), 486.2 (1.00), 510.0 nm (0.95).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 542.9 (1.00), 582.3 nm (0.81).

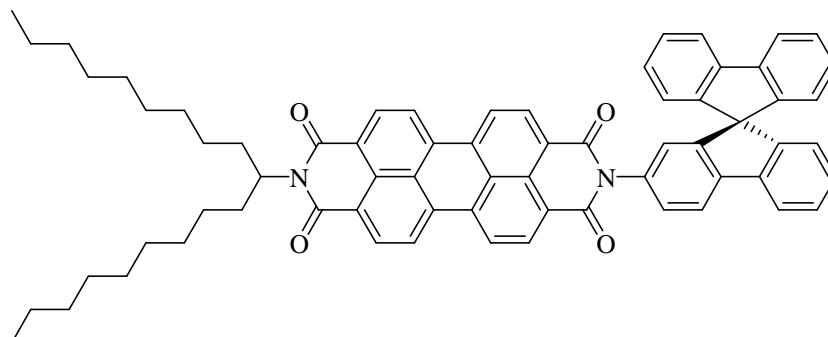
Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 486 nm, $E_{486 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0186, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.73.

MS (DEP/EI) m/z (%): 635 (100) [M^+], 315 (13) [$M^+ - \text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{NO}_2$].

HRMS ($\text{C}_{47}\text{H}_{25}\text{NO}_2$):	Ber.	635.1885;	
	Gef.	635.1988	Δ = - 0.0103.

$\text{C}_{47}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (635.2):	Ber.	C 88.80	H 3.96	N 2.20;
	Gef.	C 87.98	H 3.99	N 2.17.

4.3.5.1.3 2-(9,9'-Spirobi[fluoren]-7-yl)-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (75)



Es wurden unter Argon 9,9'-Spirobi[fluoren]-2-amin (**71**) (36 mg, 0.11 mmol), 9-(1-Nonyldecyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**19**) (99 mg, 0.15 mmol) Zinkacetat (5.5 mg, 30 μ mol) und Chinolin (1.5 mL) 4 h bei 220°C gerührt.

Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 200 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 200 mL 2 M Salzsäure, 200 mL heißem dest. Wasser und 200 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 24 h im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 80:1$ als Eluent, danach über Kieselgel mit CHCl_3 als Eluent.

Ausbeute: 126 mg (86 %) roter Feststoff.

R_f -Wert (CHCl_3): 0.3

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3064$ (w), 2924 (m), 2854 (w), 1698 (s), 1658 (s), 1594 (s), 1578 (m), 1506 (w), 1492 (w), 1467 (w), 1452 (m), 1431 (w), 1405 (m), 1339 (s), 1302 (w), 1253 (m), 1193

(w), 1176 (w), 1124 (w), 1112 (w), 1032 (w), 1006 (w), 955 (w), 854 (w), 844 (w), 830 (w), 809 (m), 799 (w), 760 (s), 744 (s), 728 (m), 666 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.70-8.56 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom. Perylen}}$), 8.03 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 0.5$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.90 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.79 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.41-7.33 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.16-7.13 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.88 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.75-6.73 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.20-5.14 (m, 1 H, CH), 2.27-2.20 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.90-1.82 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.37-1.14 (m, 28 H, $14\times\text{CH}_2$), 0.82 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 163.4, 149.5, 148.2, 142.5, 141.7, 140.8, 135.0, 134.4, 131.7, 129.6, 129.5, 128.3, 128.2, 128.1, 127.8, 127.8, 126.6, 126.4, 124.6, 124.3, 124.0, 123.2, 123.0, 120.6, 120.3, 119.9, 66.0, 54.8, 32.2, 31.8, 29.5, 29.5, 26.9, 22.6, 14.1 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 298.8 (16100), 310.8 (20100), 459.0 (20100), 490.8 (54900), 527.4 nm (91900).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534.2 (1.00), 576.6 nm (0.50).

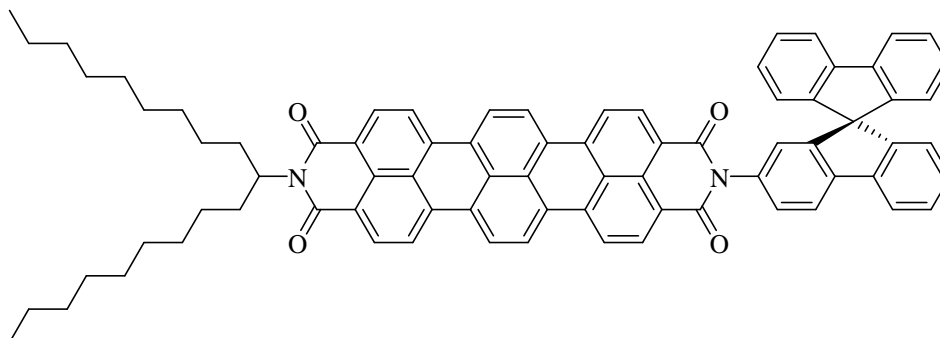
Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0169$, Referenz: **S-13 (3)** mit $\Phi = 1.00$): 0.11.

MS (DEP/EI) m/z (%): 970 (53) [M^+], 704 (100) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$].

HRMS ($\text{C}_{68}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4$):	Ber.	970.4710;	
	Gef.	970.4720	$\Delta = 0.0010$.

$\text{C}_{68}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4$ (970.5):	Ber.	C 84.09	H 6.43	N 2.88;
	Gef.	C 83.74	H 6.67	N 2.80.

4.3.5.1.4 2-(9,9'-Spirobi[fluoren]-7-yl)-11-(1-nonyldecyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*, 11*H*)-tetraon (76)



Es wurden unter Argon 9,9'-Spirobi[fluoren]-2-amin (**71**) (29 mg, 84 μmol), 11-(Nonyldecyl)-1*H*-benzo[13,14]isochromeno[6',5',4':8,9,10]pentapheno[3,4,5-*def*]isochinolin-1,3,10,12(11*H*) tetraon (**39**) (129 mg, 400 μmol), Zinkacetat (2.6 mg, 14 μmol) und Chinolin (1.7 mL) 6 h bei 200°C gerührt.

Die tiefblaue Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 24 h im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit CH_2Cl_2 als Eluent.

Ausbeute: 42 mg (53 %) tiefblauer Feststoff.

R_f -Wert (CH_2Cl_2): 0.2

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 2923 (m), 2853 (w), 1695 (s), 1656 (s), 1585 (s), 1504 (w), 1491 (w), 1465 (w), 1450 (m), 1419 (w), 1379 (w), 1354 (s), 1327 (m), 1303 (m), 1250 (m), 1207 (w), 1179 (s), 1140 (w), 1112 (w), 1020 (w), 958 (w), 842 (m), 807 (s), 791 (w), 750

(s), 727 (s), 694 (w), 682 (w), 664 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.51-8.45 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Terrylen}}$), 8.34 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Terrylen}}$), 8.18 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Terrylen}}$), 8.15-8.06 (m, 5 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.06 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.92 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.81 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.45-7.41 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.36 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.1 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.19-7.15 ppm (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$) 6.92 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.77 (dd, $^4J(\text{H,H})$ = 2.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.75 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.21-5.15 (m, 1 H), 2.29-2.21 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.96-1.87 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.42-1.15 (m, 28 H, $14\times\text{CH}_2$), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 163.3, 149.5, 148.3, 142.3, 141.7, 140.9, 135.3, 134.8, 134.7, 131.1, 130.7, 130.2, 129.5, 128.6, 128.1, 128.0, 127.8, 125.5, 124.5, 124.4, 124.0, 123.9, 123.6, 121.6, 121.2, 121.0, 120.7, 120.4, 119.9, 66.1, 54.7, 32.4, 31.9, 29.6, 29.3, 27.1, 22.7, 14.1 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 311.0 (25300), 556.8 (19100), 601.1 (60400), 654.5 nm (119800).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 672.1 (1.00), 735.8 nm (0.49).

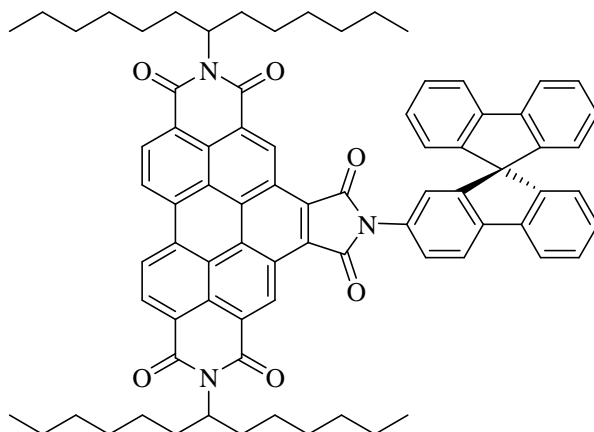
Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 601 nm, $E_{601 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0118, Referenz: **7** mit Φ = 0.94): 0.89.

MS (DEP/EI) m/z (%): 1094 (44) [M^+], 828 (100) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$].

HRMS ($\text{C}_{78}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_4$):	Ber.	1094.5022;	
	Gef.	1094.4917	Δ = - 0.0105.

$\text{C}_{78}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_4$ (1094.5):	Ber.	C 85.53	H 6.07	N 2.56;
	Gef.	C 85.29	H 6.19	N 2.49.

4.3.5.1.5 2-(9,9'-Spirobi[fluoren]-7-yl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11 (2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (77)



Es wurden unter Argon 9,9'-Spirobi[fluoren]-2-amin (**71**) (36 mg, 0.11 mmol), 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexon (**44**) (94 mg, 0.21 mmol) und Chinolin (1.5 mL) 5 h bei 210°C und 200 W Mikrowellenstrahlung gerührt.

Die gelbbraune Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 200 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 200 mL 2 M Salzsäure, 200 mL heißem dest. Wasser und 200 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 24 h im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit CHCl₃/MeOH = 80:1 als Eluent, danach über Kieselgel mit Toluol als Eluent.

Ausbeute: 123 mg (94 %) gelber Feststoff.

R_f-Wert (CHCl₃): 0.8

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3072 (w), 2954 (m), 2924 (m), 2856 (m), 1771 (w), 1716 (s), 1704 (s), 1660 (s), 1624 (w), 1593 (m), 1520 (w), 1492 (w), 1454 (w), 1414 (w), 1405 (m), 1391 (w), 1364 (s), 1345 (w), 1318 (s), 1292 (w), 1279 (w), 1269 (w), 1239 (m), 1204 (w), 1173 (m), 1153 (w), 1126 (w), 1116 (m), 1104 (m), 1030 (w), 1008 (w), 979 (w), 940 (m), 868 (w), 854 (w), 829 (w), 812 (m), 792 (w), 780 (w), 772 (w), 764 (m), 756 (s), 750 (s), 733 (m), 725 (m), 698 (w), 659 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 10.35-10.30 (m, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.34-9.26 (m, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.18-9.07 (m, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 8.09 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.95 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.88 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 7.73-7.69 (m, 1 H, CH_{arom.}), 7.45-7.41 (m, 3 H, CH_{arom.}), 7.22-7.17 (m, 3 H, CH_{arom.}), 7.04 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 1 H, CH_{arom.}) 6.89 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 6.81 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 2 H) 5.31-5.23 (m, 2 H, 2×CH), 2.33-2.28 (m, 4 H, β -CH₂), 1.97-1.91 (m, 4 H, β -CH₂), 1.43-1.19 (m, 32 H, 16×CH₂), 0.82 ppm (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 12 H, 4×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27.0°C): δ = 166.8, 149.8, 149.3, 148.1, 141.8, 140.8, 133.2, 130.7, 128.3, 128.1, 128.0, 127.7, 126.9, 126.1, 124.8, 124.2, 124.0, 123.4, 122.3, 120.6, 120.4, 120.1, 66.1, 55.3, 32.4, 31.8, 29.2, 27.0, 22.6, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 273.8 (50600), 309.2 (32600), 369.6 (30900), 410.9 (19900), 436.4 (39700), 466.8 nm (58000).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 476.1 (1.00), 505.2 nm (0.79).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm, $E_{436 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0511, Referenz: **28** mit Φ = 1.00): < 0.01.

MS (DEP/EI) m/z (%): 1163 (10) [M^+ +2H], 981 (13) [M^+ +2H – C₁₃H₂₆], 798 (54) [M^+ +1 – 2 · C₁₃H₂₆].

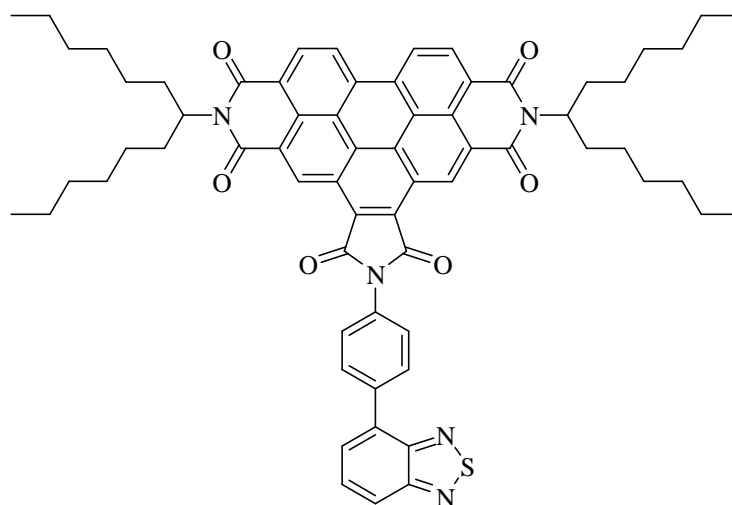
MS (FAB+) m/z : 1162 [M^+ +H], 1368 [M^+ +H – C₁₃H₂₆], 1186 [M^+ +H – 2 · C₁₃H₂₆].

HRMS (C₇₉H₇₆N₃O₆): Ber. 1162.5656;
Gef. 1162.5717 $\Delta = 0.0061$.

C₇₉H₇₅N₃O₆ (1161.6): Ber. C 81.62 H 6.50 N 3.61;
Gef. C 81.27 H 6.67 N 3.58.

4.3.5.2 Synthese von Benzothiadiazol- und Benzoxadiazol-funktionalisierten Perylenfarbstoffen

4.3.5.2.1 6-(4-(Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)phenyl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (81)



2,1,3-Benzothiadiazol (136 mg, 1.00 mmol) wurde in einem Argon befüllten Schlenk-Kolben vorgelegt, in THF (1 mL) gelöst und auf -40°C gekühlt. Eine Lösung von $\text{TMP}_2\text{Mg} \cdot 2\text{LiCl}$ (0.6 M in THF, 2.3 mL, 1.4 mmol) wurde tropfenweise zugegeben und 14 h bei -40°C gerührt. Nach Zugabe von ZnCl_2 -Lösung (1 M in THF, 1.5 mL, 1.5 mmol) wurde die Reaktionsmischung weitere 10 min gerührt und anschließend mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 mg, 2 mol%), 2-(2',6'-Dimethoxybiphenyl)dicyclohexylphosphin (16 mg, 4 mol%) und 6-(4-Iodophenyl)-2,10-bis(1-hexyl-heptyl)-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (**79**) (210 mg, 198 μmol) umgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung langsam auf 21°C erwärmt und 24 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter NH_4Cl -Lösung (5 mL) abgebrochen, die Mischung mit Dichlormethan (dreimal 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit CH_2Cl_2 als Eluent.

Ausbeute: 88 mg (42 %) gelber Feststoff.

R_f -Wert (CHCl_3): 0.21

Schmelzpunkt: $> 300^\circ\text{C}$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3074 (w), 2953 (m), 2924 (s), 2855 (m), 1772 (w), 1710 (s), 1661 (s), 1625 (w), 1595 (m), 1541 (w), 1514 (m), 1483 (w), 1458 (m), 1414 (m), 1364 (s), 1346 (m), 1316 (s), 1293 (m), 1276 (m), 1242 (m), 1203 (w), 1177 (m), 1158 (m), 1123 (m), 1100 (w), 1020 (w), 962 (w), 944 (m), 896 (m), 880 (w), 846 (m), 831 (w), 811 (s), 778 (m), 764 (s), 749 (s), 727 (m), 689 (w), 660 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C , TMS): δ = 10.34-10.30 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 9.18-9.06 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 8.26 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.06 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.8\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.0\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.97 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.87 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.76 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 6.8\text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 8.8\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.32-5.27 (m, 1 H, CH), 2.42-2.32 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.04-1.97 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.48-1.24 (m, 32 H, $8\times\text{CH}_2$), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1\text{ Hz}$, 12 H, $2\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C , TMS): δ = 166.7, 164.4, 163.8, 163.3, 162.7, 155.6, 153.7, 137.2, 133.6, 131.4, 130.7, 130.1, 129.7, 128.9, 128.1, 127.4, 126.8, 126.7, 125.7, 125.0, 124.4, 123.7, 122.8, 121.0, 55.4, 32.4, 31.8, 29.3, 27.1, 22.6, 14.1 ppm.

MS (DEP/EI) m/z (%): 1058 (9) [$M^+ + \text{H}$], 876 (37) [$M^+ + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 694 (100) [$M^+ + \text{H} - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 270.4 (44100), 315.9 (33600), 378.8 (38000), 409.4 (20600), 436.8 (39300), 466.8 nm (59400).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 474.8 (1.00), 509.4 nm (0.74).

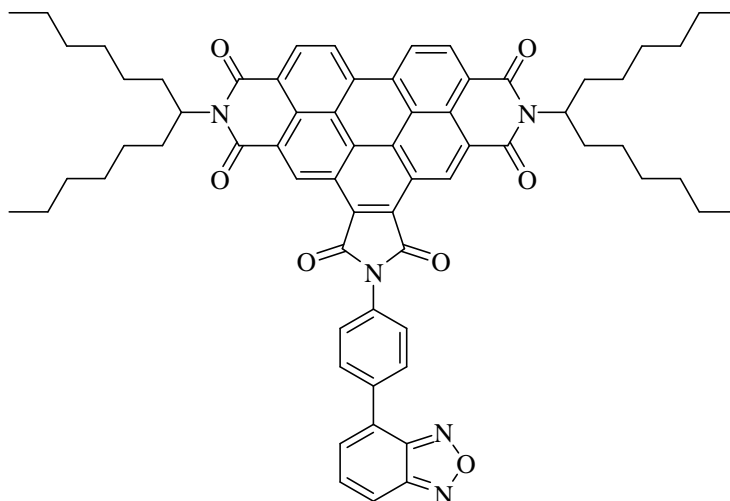
Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$, $E_{436 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0140$, Referenz: **S-13 (3)**)
mit $\Phi = 1.00$): < 0.01 .

HRMS ($\text{C}_{66}\text{H}_{67}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}$):

Ber.	1057.4812;	
Gef.	1057.4824	$\Delta = 0.0012$.

$\text{C}_{66}\text{H}_{67}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}(1057.5)$:	Ber.	C 74.90	H 6.38	N 6.62	S 3.03;
	Gef.	C 74.56	H 6.26	N 6.62	S 3.14.

4.3.5.2.2 6-(4-(Benzo[*c*][1,2,5]oxadiazol-4-yl)phenyl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (82)



Es wurden unter Argon 4-Benzo[*c*][1,2,5]oxadiazol-4-yl)anilin (**56**) (21 mg, 0.10 mmol), 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisoquinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*, 10*H*)-hexon (**44**) (85 mg, 0.10 mmol) und Chinolin (1.8 mL) 5 h bei 210°C und 200 W Mikrowellenstrahlung gerührt.

Die dunkelgelbe Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit CH₂Cl₂ als Eluent, dann über Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluent.

Ausbeute: 77 mg (74 %) gelber Feststoff.

***R_F*-Wert (CH₂Cl₂):** 0.7

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3077 (w), 2952 (w), 2924 (m), 2855 (w), 1772 (w), 1712 (s), 1662 (s), 1625 (w), 1595 (m), 1547 (w), 1511 (m), 1456 (w), 1413 (m), 1392 (m), 1375 (s), 1364 (s), 1345 (w), 1308 (s), 1293 (w), 1276 (m), 1242 (m), 1203 (w), 1177 (w), 1158 (w), 1123 (w), 1100 (w), 1016 (w), 961 (w), 943 (w), 890 (w), 868 (w), 846 (w), 832 (w), 811 (s), 798 (m), 778 (w), 764 (m), 747 (m), 726 (w), 698 (w), 677 (w), 659 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 10.37-10.23 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 9.19- 9.03 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 8.32 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.98 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.87 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 0.5$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.75 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.58 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.32-5.26 (m, 2 H, CH), 2.41-2.31 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.03-1.95 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.50-1.22 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 0.82 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 166.7, 149.9, 148.5, 135.0, 132.6, 132.2, 131.8, 129.5, 129.2, 128.5, 127.4, 127.0, 126.6, 124.4, 123.7, 122.8, 115.6, 55.4, 32.4, 31.8, 29.3, 27.1, 22.6, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 330.7 (26600), 381.2 (39600), 410.1 (19400), 436.8 (37600), 467.3 nm (56500).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 475.4 (1.00), 506.4 nm (0.79).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0241$, Referenz: **C25 (29)** mit $\Phi = 1.00$): < 0.01 .

MS (DEP/EI) m/z (%): 1042 (6) [$M^+ + \text{H}$], 678 (100) [$M^+ + \text{H} - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

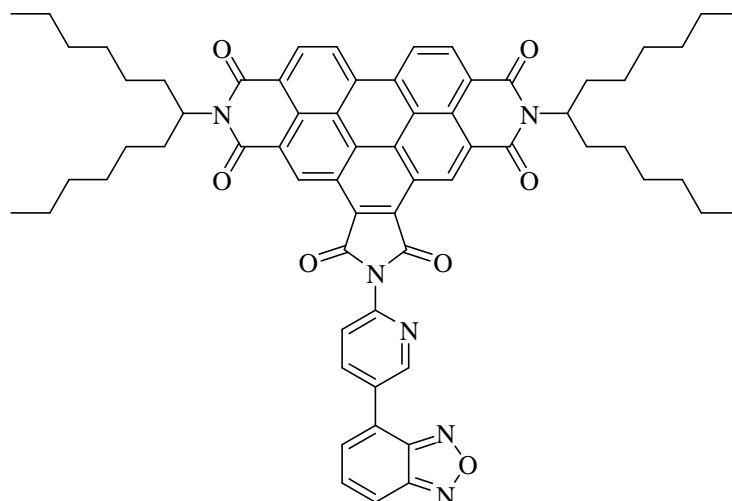
HRMS ($\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{N}_5\text{O}_7$):

Ber.	1042.5041;	
Gef.	1042.5070	$\Delta = 0.0029$.

$\text{C}_{66}\text{H}_{67}\text{N}_5\text{O}_7$ (1041.5):

Ber.	C 76.06	H 6.48	N 6.72;
Gef.	C 75.93	H 6.49	N 6.73.

4.3.5.2.3 6-(5-(Benzo[*c*][1,2,5]oxadiazol-4-yl)pyridin-2-yl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (85)



Es wurden unter Argon 4-Benzo[1,2,5]oxadiazol-4-yl-phenylamin (**83**) (21 mg, 0.10 mmol), 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*, 10*H*)-hexon (**44**) (85 mg, 0.10 mmol) und Chinolin (1.8 mL) 5 h bei 210°C und 200 W Mikrowellenstrahlung gerührt.

Die dunkelgelbe Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (basisch) mit CHCl₃/MeOH = 80:1 als Eluent.

Ausbeute: 80 mg (77 %) gelber Feststoff.

***R_F*-Wert (CH₂Cl₂):** 0.3

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3077 (w), 2954 (m), 2924 (m), 2855 (m), 1774 (w), 1719 (m), 1705 (m), 1659 (s), 1625 (m), 1594 (m), 1550 (w), 1522 (w), 1481 (m), 1466 (m), 1414 (m), 1387 (m), 1365 (s), 1318 (s), 1295 (m), 1278 (m), 1242 (m), 1204 (w), 1169 (m), 1142 (w), 1122 (w), 1104 (w), 1030 (w), 1017 (w), 965 (m), 941 (m), 889 (w), 869 (w), 846 (m), 812 (m), 800 (m), 780 (w), 764 (m), 748 (m), 724 (w), 699 (w), 689 (w), 660 (m), 647 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 10.56-10.48 (m, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.41 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 9.34 (dd, 2 H ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, ⁵J(H,H) = 0.4 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 9.25-9.15 (m, 2 H, CH_{arom.} Benzoperylen), 8.76 (dd, ³J(H,H) = 8.2 Hz, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.95 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.95 (d, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.80 (d, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.63 (dd, ³J(H,H) = 6.6 Hz, ³J = 9.0 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 5.15-5.27 (m, 2 H, CH), 2.40-2.28 (m, 4 H, β -CH₂), 2.01-1.91 (m, 4 H, β -CH₂), 1.46-1.17 (m, 32 H, 16×CH₂), 0.81 ppm (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 12 H, 4×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27.0°C): δ = 166.2, 149.7, 148.6, 148.3, 146.1, 138.5, 132.9, 131.7, 131.1, 129.0, 127.8, 127.6, 126.8, 126.4, 124.8, 123.9, 123.0, 122.3, 116.6, 55.4, 32.4, 31.8, 29.3, 27.1, 22.6, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 330.4 (26900), 380.4, (49000), 410.9 (16200), 436.8 (38500), 467.3 nm (59400).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 477.2 (1.00), 510.6 nm (0.73).

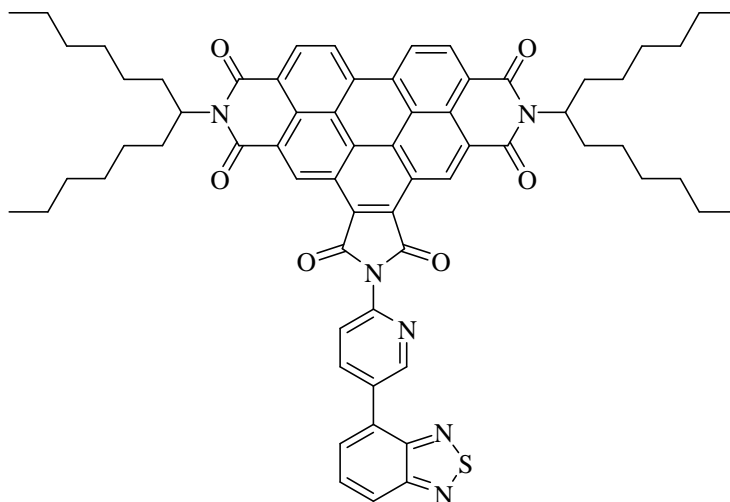
Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm, $E_{436 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0242, Referenz: **C25 (29)** mit Φ = 1.00): 0.25.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 443 nm, $E_{443 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0183, Referenz: **28** mit Φ = 1.00): 0.24.

MS (DEP/EI) m/z (%): 1042 (10) [M^+], 861 (45) [$M^+ + 1 - C_{13}H_{26}$], 679 (100) [$M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{26}$].

HRMS (C₆₅H₆₆N₆O₇):	Ber.	1042.4993;		
	Gef.	1042.4981	$\Delta = -0.0012$.	
C₆₅H₆₆N₆O₇ (1042.5):	Ber.	C 74.83	H 6.38	N 8.06;
	Gef.	C 74.97	H 6.60	N 7.91.

4.3.5.2.4 6-(5-(Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)pyridin-2-yl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1*H*-pyrrolo[3':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (86)



Es wurden unter Argon 5-Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)pyridin-2-amin (**84**) (23 mg, 0.10 mmol), 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisoquinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexon (**44**) (94 mg, 0.11 mmol) und Chinolin (1.0 mL), 3 h bei 210°C und 200 W Mikrowellenstrahlung gerührt.

Die dunkelgelbe Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (basisch) mit CHCl₃/MeOH = 80:1 als Eluent.

Ausbeute: 79 mg (75 %) gelber Feststoff

R_F-Wert (CH₂Cl₂): 0.3

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3082 (w), 2954 (m), 2926 (m), 2856 (m), 1775 (w), 1718 (s), 1705 (s), 1661 (s), 1626 (w), 1595 (m), 1566 (w), 1540 (w), 1523 (w), 1494 (w), 1473 (m), 1414 (m), 1366 (s), 1347 (w), 1319 (s), 1294 (w), 1278 (m), 1242 (m), 1204 (w), 1168 (m), 1140 (w), 1120 (w), 1108 (w), 1028 (w), 966 (w), 942 (w), 896 (w), 886 (w), 851 (m), 832 (w), 812 (s), 765 (m), 749 (m), 731 (w), 725 (w), 699 (w), 660 (m), 640 (w), 614 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 10.51-10.39 (m, 2 H, CH_{arom.}Benzoperylen), 9.33-9.29 (m, 3 H, CH_{arom.}Benzoperylen u. CH_{arom.}), 9.22-9.12 (m, 2 H, CH_{arom.}Benzoperylen), 8.76 (dd, ³J(H,H) = 8.1 Hz, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 8.14 (dd, ³J(H,H) = 8.8 Hz, ⁴J(H,H) = 1.0 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 8.01 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.91 (dd, ³J(H,H) = 6.8 Hz, ⁴J(H,H) = 0.9 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.80 (dd, ³J(H,H) = 6.8 Hz, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 5.37-5.26 (m, 2 H), 2.43-2.29 (m, 4 H, β -CH₂), 2.03-1.92 (m, 4 H, β -CH₂), 1.49-1.19 (m, 32 H, 16×CH₂), 0.83 ppm (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 12 H, 4×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27.0°C): δ = 166.4, 155.6, 153.2, 149.5, 145.4, 139.2, 133.2, 133.1, 130.1, 129.6, 128.3, 128.0, 127.6, 127.0, 124.9, 124.0, 123.2, 121.9, 55.3, 32.4, 31.8, 29.3, 27.0, 22.6, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 265.0 (38200), 315.6 (33400), 380.0, (44900), 410.8 (17000), 437.0 (39400), 467.0 nm (59200).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 476.3 (1.00), 509.7 nm (0.75).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0352, Referenz: **C25 (29)** mit Φ = 1.00): 0.27.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 350 nm, $E_{350 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0177, Referenz: **C25 (29)** mit Φ = 1.00): 0.31.

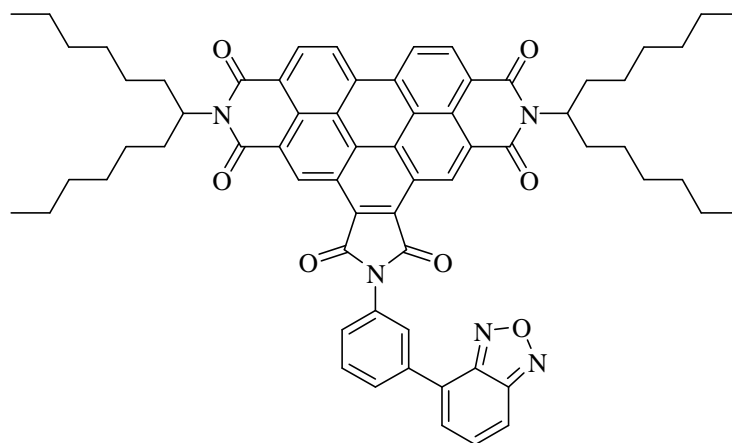
Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0352, Referenz: **28** mit Φ = 1.00): 0.26.

MS (DEP/EI) m/z (%): 1059 (9) [$M^{+}+2H$], 877 (32) [$M^{+}+H - C_{13}H_{26}$], 695 (79) [$M^{+}+H - 2 \cdot C_{13}H_{26}$].

HRMS (C₆₅H₆₅N₆O₆S): Ber. 1057.4765;
Gef. 1057.4731 $\Delta = -0.0034$.

C₆₅H₆₆N₆O₆S (1058.5): Ber. C 73.70 H 6.28 N 7.93 S 3.03;
Gef. C 73.72 H 6.37 N 7.80 S 3.08.

4.3.5.2.5 6-(3-(Benzo[*c*][1,2,5]oxadiazol-4-yl)phenyl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-1*H*-pyrrolo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (87)



Es wurden unter Argon 3-(Benzo[*c*][1,2,5]oxadiazol-4-yl)anilin (**88**) (35 mg, 0.17 mmol), 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*, 10*H*)-hexon (**44**) (103 mg, 121 μ mol) und Chinolin (2.0 mL) 5 h bei 210°C und 180 W Mikrowellenstrahlung gerührt.

Die dunkelgelbe Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit CH₂Cl₂ als Eluent, dann über Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluent.

Ausbeute: 94 mg (75 %) gelber Feststoff.

***R_f*-Wert (CHCl₃):** 0.9

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (m), 2926 (m), 2857 (m), 1769 (w), 1710 (s), 1662 (s), 1625 (w), 1595 (m), 1546 (w), 1523 (w), 1492 (w), 1456 (m), 1431 (m), 1414 (w), 1392 (m), 1366 (s), 1345 (w), 1318 (s), 1276 (m), 1242 (m), 1205 (w), 1177 (w), 1156 (w), 1138 (w), 1113 (m), 1089 (w), 1021 (w), 992 (w), 942 (w), 890 (w), 857 (w), 848 (w), 812 (m), 787 (w), 774 (m), 764 (m), 748 (m), 725 (w), 698 (w), 688 (w), 682 (w), 659 (w), 632 (w), 620 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 10.34-10.18 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 9.16-9.02 (m, 4 H $\text{CH}_{\text{arom. Benzoperylen}}$), 8.48 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.28 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.95-7.91 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.88-7.85 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.82 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.58 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 6.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.34-5.26 (m, 2 H, CH), 2.40-2.32, (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.03-1.96 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.49-1.22 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 166.7, 149.8, 148.5, 136.4, 132.0, 131.9, 129.8, 128.9, 128.5, 127.3, 127.2, 126.2, 123.6, 115.6, 55.4, 32.3, 31.8, 29.3, 27.1, 22.6, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 315.9 (23400), 330.7 (23500), 381.2 (40900), 411.6 (15700), 436.8 (37300), 467.3 nm (57100).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 476.3 (1.00), 511.2 nm (0.80).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$, $E_{437 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0152$, Referenz: **28** mit $\Phi = 1.00$): 0.12.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, $E_{350 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0109$, Referenz: **C25 (29)** mit $\Phi = 1.00$): 0.12.

MS (DEP/EI) m/z (%): 1042 (6) [$M^+ + \text{H}$], 678 (100) [$M^+ + \text{H} - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

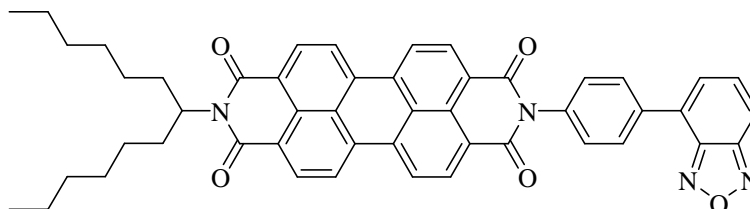
HRMS ($\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{N}_5\text{O}_7$):

Ber.	1042.5041;	
Gef.	1042.5070	$\Delta = 0.0029$.

$\text{C}_{66}\text{H}_{67}\text{N}_5\text{O}_7$ (1041.5):

Ber.	C 76.06	H 6.48	N 6.72;
Gef.	C 75.89	H 6.43	N 6.70.

4.3.5.2.6 2-(4-(Benzo[*c*][1,2,5]oxadiazol-4-yl)phenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (89)



Es wurden unter Argon 4-(Benzo[*c*][1,2,5]oxadiazol-4-yl)anilin (**56**) (42 mg, 0.20 mmol), 9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**6**) (115 mg, 200 μ mol), Zinkacetat (7.4 mg, 40 μ mol) und Chinolin (2.5 mL) 5 h bei 210°C gerührt.

Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit CH₂Cl₂ als Eluent, dann über Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluent.

Ausbeute: 108 mg (70 %) roter Feststoff.

***R_f*-Wert (CH₂Cl₂):** 0.2

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2951 (w), 2925 (m), 2856 (w), 1694 (s), 1658 (s), 1593 (s), 1577 (m), 1508 (m), 1457 (w), 1434 (w), 1405 (m), 1370 (w), 1345 (s), 1252 (s), 1176 (s), 1137 (w), 1126

(w), 1110 (w), 1022 (w), 964 (w), 896 (w), 873 (w), 864 (m), 843 (m), 823 (w), 810 (s), 791 (s), 744 (s), 726 (m), 677 (m), 616 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.80-8.68 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom. Perylen}}$), 8.24 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.8 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.87 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.69 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.59-7.53 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.23-5.17 (m, 1 H, CH), 2.30-2.22 (m, 2 H, $b\text{-CH}_2$), 1.92-1.84 (m, 2 H, $b\text{-CH}_2$), 1.40-1.18 (m, 16 H, $8\times\text{CH}_2$), 0.84 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 163.5, 149.8, 148.4, 135.9, 135.7, 135.3, 131.9, 129.9, 129.4, 129.3, 129.1, 128.5, 126.7, 126.6, 123.1, 116.7, 115.5, 54.6, 32.3, 32.2, 31.6, 29.6, 29.2, 28.9, 26.9, 26.7, 26.6, 22.4, 13.9 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 345.5 (12600), 459.8 (19600), 491.0 (53600), 527.4 nm (89300).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534.8 (1.00), 577.2 nm (0.51).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0122, Referenz: **S-13 (3)** mit Φ = 1.00): 0.93.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 350 nm, $E_{350 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0032, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 0.85.

MS (DEP/EI) m/z (%): 766 (37) [M^+], 584 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

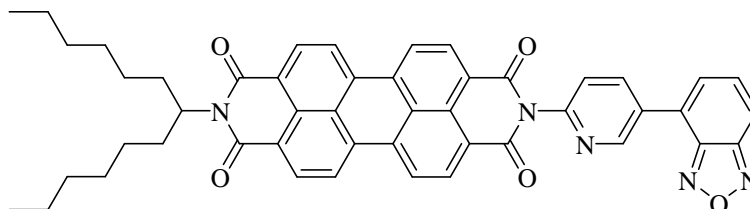
HRMS ($\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_5$):

Ber.	766.3157;	
Gef.	766.3155	$\Delta = -0.0002$.

$\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_5$ (766.3):

Ber.	C 76.74	H 5.52	N 7.31;
Gef.	C 76.33	H 5.69	N 7.21.

4.3.5.2.7 2-(5-(Benzo[*c*][1,2,5]oxadiazol-4-yl)pyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (90)



Es wurden unter Argon 5-(Benzo[*c*][1,2,5]oxadiazol-4-yl)pyridin-2-amin (**83**) (43 mg, 0.20 mmol), 9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**6**) (115 mg, 200 μ mol), Zinkacetat (7.4 mg, 40 μ mol) und Chinolin (2.5 mL) 5 h bei 210°C gerührt.

Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit CH₂Cl₂ als Eluent, dann über Kieselgel mit CH₂Cl₂/MeOH = 60:1 als Eluent.

Ausbeute: 110 mg (72 %) roter Feststoff.

***R_f*-Wert (CH₂Cl₂/MeOH = 60:1):** 0.5

Schmelzpunkt: >300°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3091 (w), 2951 (m), 2924 (m), 2853 (m), 2360 (w), 1697 (s), 1653 (s), 161 (m), 1591 (s), 1577 (s), 1505 (w), 1481 (m), 1465 (w), 1431 (m), 1403 (w), 1385 (w), 1339 (s), 1302 (w), 1253 (s), 1202 (w), 1175 (m), 1123 (w), 1107 (w), 1029 (w), 1014 (w), 964

(m), 923 (w), 887 (w), 848 (m), 828 (w), 808 (s), 797 (s), 751 (m), 742 (s), 722 (w), 687 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 9.29 (d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.5 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.75-8.64 (m, 9 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$ Perylen + $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.94 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.76 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 6.7 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.64 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.60 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 6.7 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.21-5.16 (m, 1 H, CH), 2.28-2.21 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.90-1.84 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.38-1.18 (m, 16 H, $8\times\text{CH}_2$), 0.82 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2\times\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 163.4, 149.7, 149.6, 148.8, 148.2, 138.6, 135.4, 134.2, 131.9, 131.6, 130.0, 129.5, 129.1, 126.7, 126.4, 126.3, 124.3, 123.4, 123.1, 123.0, 116.7, 54.8, 32.4, 31.7, 29.2, 26.9, 22.6, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 334.4 (12000), 459.8 (19500), 491.0 (53400), 528.1 nm (88900).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534.7 (1.00), 577.2 nm (0.51).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0140, Referenz: **S-13 (3)** mit Φ = 1.00): 0.98.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 350 nm, $E_{350 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0026, Referenz: **C25 (29)** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 767 (14) [M^+], 585 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

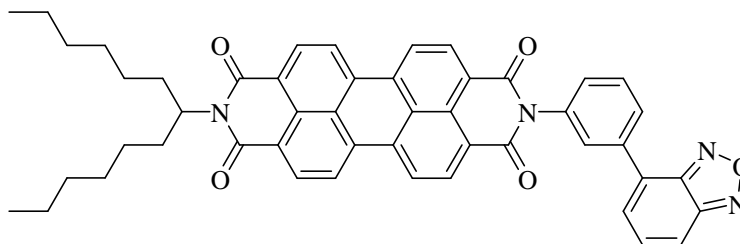
HRMS ($\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_5$):

Ber.	767.3108;	
Gef.	767.3114	Δ = 0.0006.

$\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_5$ (767.3):

Ber.	C 75.08	H 5.38	N 9.12;
Gef.	C 74.91	H 5.36	N 9.07.

4.3.5.2.8 2-(3-(Benzo[*c*][1,2,5]oxadiazol-4-yl)phenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (92)



Es wurden unter Argon 3-Benzo[*c*][1,2,5]oxadiazol-4-yl-anilin (44 mg, 0.21 mmol), 9-(1-hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**6**) (115 mg, 200 μ mol), Zinkacetat (7.4 mg, 40 μ mol) und Chinolin (2.5 mL) 5 h bei 210°C gerührt.

Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit CH₂Cl₂ als Eluent, dann über Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluent.

Ausbeute: 122 mg (80 %) roter Feststoff

***R_f*-Wert (CH₂Cl₂):** 0.4

Schmelzpunkt: 287-289°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (w), 2925 (m), 2857 (w), 1701 (s), 1661 (s), 1595 (m), 1578 (m), 1542 (w), 1506 (w), 1488 (w), 1455 (w), 1432 (w), 1404 (m), 1343 (s), 1304 (w), 1255 (m), 1199

(w), 1174 (m), 1149 (w), 1123 (w), 1106 (w), 1020 (w), 988 (w), 964 (w), 905 (w), 884 (w), 851 (m), 809 (s), 784 (s), 753 (m), 744 (s), 720 (w), 692 (w), 681 (m), 663 (w), 640 (w), 616 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.76-8.63 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom. Perylen}}$), 8.20 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.08 (dd, $^4J(\text{H,H})$ = 1.9 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.9 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.82 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.75 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.69 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.51-7.47 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.22-5.16 (m, 1 H, CH), 2.29-2.22 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.92-1.85 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.39-1.19 (m, 16 H, $8\times\text{CH}_2$), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 163.5, 149.8, 148.4, 136.5, 135.8, 135.3, 134.2, 131.9, 131.7, 130.0, 129.8, 129.5, 129.3, 128.7, 128.7, 128.4, 126.7, 126.4, 123.4, 123.2, 123.1, 115.6, 54.8, 32.4, 31.8, 29.2, 26.9, 22.6, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 338.1 (11800), 459.8 (18900), 491.0 (51500), 527.4 nm (85900).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534.9 (1.00), 577.6 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0147, Referenz: **S-13 (3)** mit Φ = 1.00): 0.95.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 350 nm, $E_{350 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0035, Referenz: **C25 (29)** mit Φ = 1.00): 0.85.

MS (DEP/EI) m/z (%): 766 (37) [M^+], 584 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

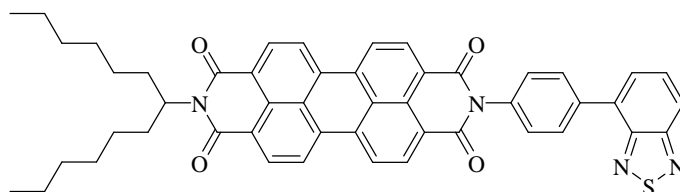
HRMS ($\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_5$):

Ber.	766.3157;	
Gef.	766.3160	Δ = 0.0003.

$\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_5$ (766.3):

Ber.	C 76.74	H 5.52	N 7.31;
Gef.	C 76.44	H 5.63	N 7.26.

4.3.5.2.9 2-(4-(Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)phenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (95)



2,1,3-Benzothiadiazol (136 mg, 1.00 mmol) wurden in einem Argon befüllten Schlenk-Kolben vorgelegt, in THF (1 mL) gelöst und auf -40°C gekühlt. Eine Lösung von $\text{TMP}_2\text{Mg}\cdot 2\text{LiCl}$ (0.6 M in THF, 2.3 mL, 1.4 mmol) wurde tropfenweise zugegeben und 14 h bei -40°C gerührt. Nach Zugabe von ZnCl_2 -Lösung (1 M in THF, 1.5 mL, 1.5 mmol) wurde die Reaktionsmischung weitere 10 min gerührt und anschließend mit $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (12 mg, 2 mol%), $\text{P}(\text{2-fur})_3$ (9 mg, 4 mol%) und 2-(4-Iodophenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**93**) (100 mg, 129 μmol) umgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung langsam auf 21°C erwärmt und 24 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter NH_4Cl -Lösung (5 mL) abgebrochen, die Mischung mit Dichlormethan (dreimal 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit CH_2Cl_2 als Eluent.

Ausbeute: 47 mg (60 %) roter Feststoff.

R_f -Wert (CH_2Cl_2): 0.1

Schmelzpunkt: $> 300^{\circ}\text{C}$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3476 (w), 2956 (m), 2926 (m), 2857 (m), 1696 (s), 1660 (s), 1594 (s), 1578 (m), 1543 (w), 1512 (w), 1483 (w), 1466 (w), 1434 (w), 1406 (m), 1352 (s), 1254 (s),

1178 (m), 1138 (w), 1126 (w), 1111 (w), 1067 (w), 1024 (w), 965 (w), 900 (w), 874 (w), 864 (m), 841 (w), 810 (s), 793 (m), 746 (m), 726 (w), 688 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 8.74-8.64 (m, 8 H, CH_{arom.}Perylen), 8.18 (d, ³*J*(H,H) = 8.3 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 8.05 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.81 (d, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.73 (dd, ³*J*(H,H) = 7.2 Hz, ³*J*(H,H) = 8.5 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.53 (d, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 5.23-5.16 (m, 1 H, CH), 2.29-2.23 (m, 2 H, β -CH₂), 1.92-1.83 (m, 2 H, β -CH₂), 1.39-1.19 (m, 16 H, 8×CH₂), 0.83 ppm (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27.0°C): δ = 163.6, 155.6, 153.4, 137.9, 135.3, 135.1, 134.4, 133.6, 132.0, 130.3, 129.6, 128.8, 128.1, 126.8, 126.5, 123.4, 123.3, 123.1, 121.0, 54.8, 32.4, 31.8, 29.7, 29.2, 26.9, 22.6, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 315.9 (17400), 352.0 (10500), 459.1 (19100), 491.0 (52700), 527.4 nm (87900).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 534.2 (1.00), 576.8 (0.51), 625.1 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0130, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 353 nm, $E_{353 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0026, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI) *m/z* (%): 783 (36) [*M*⁺+H], 600 (100) [*M*⁺–C₁₃H₂₆].

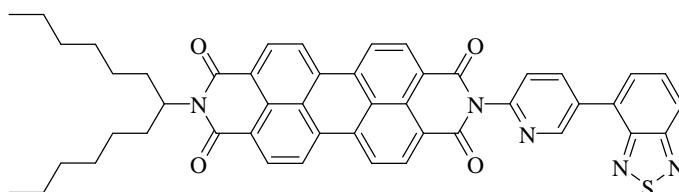
HRMS (C₄₉H₄₂N₄O₄S):

Ber.	782.2927;	
Gef.	782.2845	Δ = – 0.0082.

C₄₉H₄₂N₄O₄S (782.3):

Ber.	C 75.17	H 5.41	N 7.16	S 4.10;
Gef.	C 75.27	H 5.48	N 6.81	S 4.02.

4.3.5.2.10 2-(5-(Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)pyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (96)



2,1,3-Benzothiadiazol (136 mg, 1.00 mmol) wurden in einem Argon befüllten Schlenk-Kolben vorgelegt, in THF (1 mL) gelöst und auf -40°C gekühlt. Eine Lösung von $\text{TMP}_2\text{Mg}\cdot 2\text{LiCl}$ (0.6 M in THF, 2.3 mL, 1.4 mmol) wurde tropfenweise zugegeben und 14 h bei -40°C gerührt. Nach Zugabe von ZnCl_2 -Lösung (1 M in THF, 1.5 mL, 1.5 mmol) wurde die Reaktionsmischung weitere 10 min gerührt und anschließend mit $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (12 mg, 2 mol%), $\text{P}(\text{2-fur})_3$ (9 mg, 4 mol%) und 2-(5-Iodopyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**94**) (150 mg, 191 μmol) umgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung langsam auf 21°C erwärmt und 24 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter NH_4Cl -Lösung (5 mL) abgebrochen, die Mischung mit Dichlormethan (dreimal 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 60:1$ als Eluent.

Ausbeute: 103 mg (68 %) roter Feststoff.

R_f -Wert ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 60:1$): 0.45

Schmelzpunkt: $> 300^{\circ}\text{C}$

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3342$ (w), 3067 (w), 2952 (m), 2922 (m), 2854 (m), 1696 (s), 1654 (s),

1592 (s), 1576 (s), 1541 (w) 1506 (w), 1471 (m), 1432 (m), 1404 (m), 1338 (s), 1252 (s), 1201 (m), 1176 (m), 1126 (w), 1107 (w), 1029 (w), 966 (w), 896 (w), 850 (m), 831 (w), 810 (s), 802 (m), 745 (s), 698 (w), 662 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 9.26 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.70-8.57 (m, 9 H, $\text{CH}_{\text{arom. Perylen}} + \text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.10 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.86 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.77 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.64 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.22-5.17 (m, 1 H, CH), 2.29-2.22 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.92-1.86 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.38-1.20 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 164.5, 163.4, 155.2, 153.1, 149.8, 148.8, 139.3, 135.2, 134.1, 133.6, 131.7, 130.1, 129.8, 129.5, 128.3, 126.6, 126.3, 123.8, 123.1, 123.0, 121.9, 54.8, 32.4, 31.7, 29.2, 27.0, 22.6, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 314.9 (15400), 349.3 (8600), 459.6 (19800), 491.0 (54800), 527.4 nm (91400).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534.2 (1.00), 577.1 (0.51), 625.7 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0135$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm, $E_{353 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0027$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 0.98.

MS (DEP/EI) m/z (%): 784 (22) [$M^+ + \text{H}$], 601 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

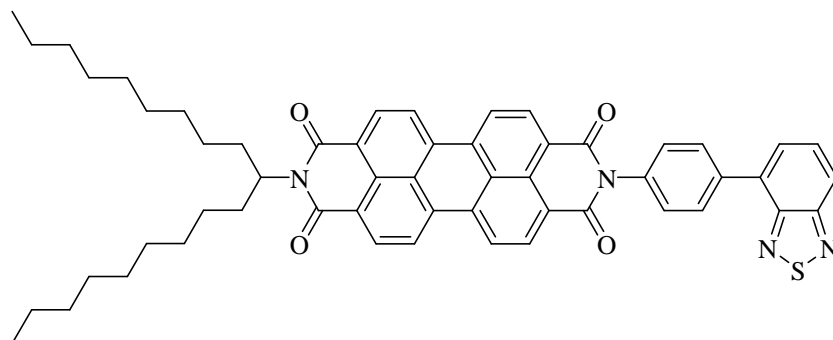
HRMS ($\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$):

Ber.	783.2879;	
Gef.	783.2876	$\Delta = -0.0003$.

$\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$ (783.3):

Ber.	C 73.54	H 5.27	N 8.93	S 4.09;
Gef.	C 73.33	H 5.34	N 8.90	S 4.16.

4.3.5.2.11 2-(4-(Benzo[*c*][1,2,5]oxadiazol-4-yl)phenyl)-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (98)



Es wurden unter Argon 4-(Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)anilin (**97**) (45 mg, 0.20 mmol), 9-(1-Nonyldecyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**19**) (132 mg, 200 μ mol), Zinkacetat (7.4 mg, 40 μ mol) und Chinolin (2.5 mL) 5 h bei 210°C gerührt.

Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach etwas Abkühlen unter starkem Rühren auf 300 mL 2 M HCl getropft, 2 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit 300 mL 2 M Salzsäure, 300 mL heißem dest. Wasser und 300 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde 2 d im Trockenschrank bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit CH₂Cl₂ als Eluent, dann über Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluent.

Ausbeute: 128 mg (74 %) roter Feststoff.

***R_f*-Wert (CH₂Cl₂):** 0.3

Zersetzungspunkt: 278-281°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 (m), 2921 (m), 2851 (m), 1695 (s), 1650 (s), 1593 (s), 1577 (m), 1543 (w), 1508 (m), 1482 (w), 1458 (w), 1434 (m), 1405 (m), 1342 (s), 1253 (s), 1175 (m), 1137 (w), 1125 (w), 1113 (w), 1024 (w), 962 (m), 895 (w), 864 (m), 840 (m), 828 (m), 810 (s), 793 (s), 746 (s), 696 (w), 648 (w), 617 (w), 608 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.77-8.63 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom. Perylen}}$), 8.17 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.04 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.7 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.79 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.72 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 8.7 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.52 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.21-5.15 (m, 1 H, CH), 2.28-2.20 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.90-1.82 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.38-1.13 (m, 28 H, $14 \times \text{CH}_2$), 0.82 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 163.6, 155.6, 153.4, 137.8, 135.2, 134.3, 133.6, 131.9, 130.3, 129.9, 129.6, 128.8, 128.1, 126.7, 126.4, 123.3, 123.3, 123.1, 120.9, 54.8, 32.3, 31.8, 29.5, 29.3, 27.0, 22.6, 14.1 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 315.9 (19300), 351.1 (12100), 459.8 (21000), 491.0 (55800), 527.4 nm (92500).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534.6 (1.00), 577.5 (0.50), 625.5 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0150, Referenz: **C25 (29)** mit Φ = 1.00): 1.00.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 353 nm, $E_{353 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0024, Referenz: **C25 (29)** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 866 (11) [M^+], 600 (100) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$].

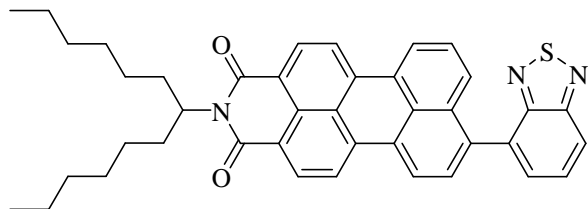
HRMS ($\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_5$):

Ber.	866.3866;	
Gef.	866.3863	$\Delta = -0.0003$.

$\text{C}_{55}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (866.4):

Ber.	C 76.18	H 6.28	N 6.46	S 3.70;
Gef.	C 75.79	H 6.42	N 6.32	S 3.87.

4.3.5.2.12 8-(Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-2-(1-hexylheptyl)-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (100)



2,1,3-Benzothiadiazol (136 mg, 1.00 mmol) wurden in einem Argon befüllten Schlenk-Kolben vorgelegt, in THF (1 mL) gelöst und auf -40°C gekühlt. Eine Lösung von $\text{TMP}_2\text{Mg} \cdot 2\text{LiCl}$ (0.6 M in THF, 2.3 mL, 1.4 mmol) wurde tropfenweise zugegeben und 14 h bei -40°C gerührt. Nach Zugabe von ZnCl_2 -Lösung (1 M in THF, 1.5 mL, 1.5 mmol) wurde die Reaktionsmischung weitere 10 min gerührt und anschließend mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 mg, 2 mol%), 2-(2',6'-Dimethoxybiphenyl)dicyclohexylphosphin (16 mg, 4 mol%) und 8-Bromo-2-(1-hexylheptyl)-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**99**) (63 mg, 0.13 mmol) umgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung langsam auf 21°C erwärmt und 24 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter NH_4Cl -Lösung (5 mL) abgebrochen, die Mischung mit Dichlormethan (dreimal 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Kieselgel mit CH_2Cl_2 als Eluent.

Ausbeute: 39 mg (47 %) roter Feststoff.

R_f -Wert (CH_2Cl_2): 0.6

Schmelzpunkt: $184 - 185^{\circ}\text{C}$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 2953 (m), 2924 (s), 2855 (m), 1688 (s), 1650 (s), 1616 (w), 1592 (s), 1576 (s), 1542 (w), 1507 (w), 1487 (w), 1456 (m), 1434 (w), 1349 (w), 1374 (w), 1352 (s),

1295 (m), 1247 (m), 1214 (w), 1174 (w), 1139 (w), 1105 (w), 1028 (w), 980 (w), 902 (w), 854 (m), 841 (m), 808 (s), 752 (s), 726 (w), 688 (w), 668 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27.0°C, TMS): δ = 8.59-8.47 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom. Perylen}}$), 8.39 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.17 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.7 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.2 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.84-7.80 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.77-7.72 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.63 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.47 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.24-5.17 (m, 1 H, CH), 2.31-2.22 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.91-1.83 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.40-1.20 (m, 16 H, $8\times\text{CH}_2$), 0.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 6 H, $2\times\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27.0°C): δ = 165.1, 164.1, 155.1, 154.3, 138.1, 136.8, 136.5, 133.2, 132.8, 132.0, 131.1, 130.3, 129.8, 129.7, 129.5, 129.4, 129.1, 128.8, 128.3, 127.0, 126.5, 123.7, 123.0, 121.6, 120.4, 120.3, 54.4, 32.4, 31.8, 29.3, 27.0, 22.6, 14.1 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 314.0 (15600), 489.5 (37500), 513.3 nm (38400).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 557.3 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$, $E_{491 \text{ nm}, 1 \text{ cm}} = 0.0195$, Referenz: **S-13 (3)** mit $\Phi = 1.00$): 0.90.

MS (DEP/EI) m/z (%): 637 (42) [M^+], 455 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

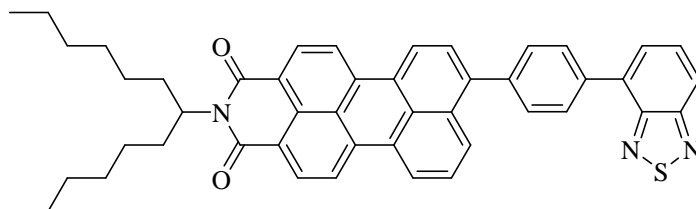
HRMS ($\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$):

Ber.	637.2763;	
Gef.	637.2751	$\Delta = -0.0012.$

$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (637.3):

Ber.	C 77.21	H 6.16	N 6.59	S 5.03;
Gef.	C 76.84	H 6.30	N 6.49	S 5.12.

4.3.5.2.13 8-(4-(Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)phenyl)-2-(1-hexylheptyl)-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (101)



Es wurden unter Argon 4-(4-Iodophenyl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (169 mg, 268 μmol) zu einer Mischung aus trockenem LiCl (42 mg, 1.0 mmol), Magnesium (24 mg, 1.0 mmol) und trockenes ZnCl_2 (136 mg, 1.00 mmol) in 2 mL THF gegeben und 2 h bei 20°C gerührt.

Die Reaktionslösung wurde vom verbleibenden Magnesium abgetrennt.

Dem Zink-Reagenz wurde eine Mischung aus $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (6 mg, 10 μmol), $\text{P}(\text{furyl})_3$ (5 mg, 22 μmol) und 8-Iodo-2-(1-hexylheptyl)-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**104**) (120 mg, 191 μmol) in 1 mL THF zugetropft und 1 h bei 20°C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 10 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung beendet dreimal mit je 30 mL CH_2Cl_2 extrahiert über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung: Über Aluminiumoxid (neutral) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 80:1$ als Eluent, dann über Kieselgel mit CHCl_3 als Eluent, dann über Kieselgel mit Toluol als Eluent.

Ausbeute: 14 mg (7 %) roter Feststoff.

R_f -Wert (Toluol): 0.4

Schmelzpunkt: 169 - 170°C

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2954$ (w), 2923 (m), 2854 (m), 1687 (s), 1646 (s), 1615 (w), 1592 (m), 1573 (m), 1540 (w), 1514 (w), 1502 (w), 1482 (w), 1456 (w), 1406 (w), 1392 (w), 1353 (s), 1321

(w), 1292 (m), 1246 (m), 1202 (m), 1173 (m), 1135 (w), 1106 (m), 1045 (w), 1020 (m), 964 (w), 929 (w), 896 (m), 853 (m), 838 (m), 824 (m), 807 (s), 751 (s), 724 (m), 706 (w), 688 (w), 658 (w), 645 (w), 623 (w), 615 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27.0°C, TMS): δ = 8.64-8.55 (m, 2 H, CH_{arom.}Perylen), 8.51 (d, ³*J*(H,H) = 7.9 Hz, 1 H, CH_{arom.}Perylen), 8.48 (d, ³*J*(H,H) = 7.2 Hz, 1 H, CH_{arom.}Perylen), 8.45 (dd, ³*J*(H,H) = 6.7 Hz, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 2 H, CH_{arom.}Perylen), 8.14-8.10 (m, 3 H), 8.06 (dd, ³*J*(H,H) = 8.7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.82 (dd, ³*J*(H,H) = 6.9 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.75 (dd, ³*J*(H,H) = 6.9 Hz, ³*J*(H,H) = 8.7 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.71 (d, 2 H, ³*J*(H,H) = 8.4 Hz, CH_{arom.}), 7.66 (d, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 7.61 (dd, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, ³*J*(H,H) = 8.3 Hz, 1 H, CH_{arom.}), 5.23-5.18 (m, 1 H, CH), 2.29-2.23 (m, 2 H, β -CH₂), 1.88-1.83 (m, 2 H, β -CH₂), 1.38-1.18 (m, 16 H, 8×CH₂), 0.82 ppm (t, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2×CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27.0°C): δ = 165.3, 164.2, 155.6, 153.5, 142.6, 140.0, 137.0, 133.9, 132.6, 130.8, 130.3, 130.0, 129.7, 129.5, 129.4, 129.1, 128.8, 128.4, 128.2, 127.9, 127.6, 127.0, 126.6, 123.3, 120.9, 129.6, 120.3, 120.1, 54.4, 32.4, 31.8, 29.3, 27.0, 22.6, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 315.9 (15700), 356.7 (8700), 502.1 (40200), 518.5 nm (40200).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 569.4 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 498 nm, $E_{498 \text{ nm}, 1 \text{ cm}}$ = 0.0235, Referenz: **C25 (29)** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI) *m/z* (%): 713 (48) [*M*⁺], 531 (100) [*M*⁺ - C₁₃H₂₆].

HRMS (C₄₇H₄₃N₃O₂S):

Ber.	713.3076;	
Gef.	713.3082	Δ = 0.0006.

C₄₇H₄₃N₃O₂S (713.3):

Ber.	C 79.07	H 6.07	N 5.89	S 4.49;
Gef.	C 78.80	H 6.10	N 5.74	S 4.82.

5 Anhang

5.1 Nomenklatur der aufgeführten Verbindungen

Die in dieser Dissertation aufgeführten Verbindungen wurden nach der Nomenklatur der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) benannt, welche gemäß dem Hantzsch-Widmann-Patterson-System durchgeführt wird. Bei monochromophoren Verbindungen auf Perylenbisimidbasis wird der systematische Name auf den größten Heterocyclus (hier ist dies Isochinolin) zurückgeführt. Bei multichromophoren Farbsystemen gelingt die systematische Nomenklatur in einigen Fällen nur noch sehr schwer. Der Übersichtlichkeit halber werden die chromophoren Substanzen im theoretischen Teil mit der einfacheren und literaturgängigen Perylen-Nomenklatur bezeichnet. Die Benennung vieler Verbindungen wurde, falls möglich, mit Hilfe des Programms ChemBioDraw Ultra 12.0 durchgeführt.

5.2 Einheiten und Abkürzungen

abs.	absolut
Äquiv.	Äquivalent
ATR	Abgeschwächte Total Reflexion
Å	Ångstrom $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Ber.	Berechnet
bzw.	beziehungsweise
°C	Temparaturskala in Grad Celsius
cm⁻¹	Wellenzahlen
δ	Chemische Verschiebung gegen den jeweiligen Standard in ppm
d	Tag
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamic light scattering
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ε	Molarer Extinktionskoeffizient
EI	Elektronenstoß Ionisation
Φ	Fluoreszenzquantenausbeute
FAB	Fast Atom Bombardement
Gef.	Gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hz	Hertz
insges.	insgesamt
IR	Infrarot
IUPAC	„International Union of Pure and Applied Chemistry“
J	Kopplungskonstante (NMR-Spektroskopie)
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
Lit.	Literatur

M	molar
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionisation
mg	Milligramm = 10^{-3} g
MHz	Megahertz = 10^6 Hz
min.	Minute
μmol	Mikromol = 10^{-6} Mol
mL	Milliliter = 10^{-3} L
mmol	Millimol = 10^{-3} Mol
mol%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowelle
Nm	Nanometer = 10^{-9} m
NMR	Kernresonanzspektroskopie
ppm	parts per million
proz.	prozentig
ps	Pikosekunde = 10^{-12} s
R	Rest
R_f	Retentionsfaktor
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
s, d, t, q, m	Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Multiplett
sog.	sogenannt
Temp.	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
u.a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Absorptionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich
w, m, s	schwach (= weak), mittel (= medium), stark (= strong).
W	Watt

5.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturen von: <u>links</u> : Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (1); <u>rechts</u> : <i>N,N'</i> -Di-(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure bisimid (2).....	3
Abbildung 2: Struktur von <i>N,N'</i> -Bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (S-13) (3).	4
Abbildung 3: Struktur kernerweiterter Derivate von S-13 (3); <u>links</u> : Benzoperylentrissimid; <u>rechts</u> : OBISIM (4).....	4
Abbildung 4: Struktur von (<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (S-13-MIMA) (6).	5
Abbildung 5: Struktur von <i>N,N'</i> -Bis-(1-nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (7).	6
Abbildung 6: Synthese von R-10-Amin (8).	12
Abbildung 7: Synthese von <i>N,N'</i> -Di-(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (2).	13
Abbildung 8: Synthese von <i>sek</i> -Alkylaminen 9 und 10	14
Abbildung 9: Absorptionsspektren von 2 (blau) und 3 (schwarz), sowie Fluoreszenzspektren von 2 (rot) und 3 (rosa).....	15
Abbildung 10: Synthese von S-13-MIMA (6) und weitere Umsetzung mit einem primären Amin.	16
Abbildung 11: Syntheschema der Modellreaktion zur Bildung von 2	18
Abbildung 12: Absorptionsspektrum von 1 in Chinolin ohne Zusatz (schwarz), mit (NH ₄) ₂ MoO ₄ (türkis), mit Bleiacetat (grün) und Zinkacetat (blau).	28
Abbildung 13: Synthese von Perylen-Perylen-Bichromophor 13	29
Abbildung 14: Synthese von Terrylenbisimid nach Reaktionsbedingungen von <i>Sakamoto</i> ...	32
Abbildung 15: Modellreaktion für die Syntheseoptimierung von Terrylenbisimiden.	33
Abbildung 16: Synthese von <i>N</i> -(1-Nonyldecyl)-1,8-naphthalimid (14).	34
Abbildung 17: Synthese von <i>N</i> -(1-Heptyloctyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (15).....	35
Abbildung 18: Synthese von <i>N</i> -(1-Nonyldecyl)-9-brom-3,4-perylendicarbonsäureimid (21).	38
Abbildung 19: Synthese von S-19-Terrylenbisimid (7) mit und ohne bromierter 9-Position des Perylenmonoimids.	39
Abbildung 20: Absorptionsspektrum von 20 (grün) und 7 (blau); Fluoreszenzspektren von 20 (rosa) und 7 (rot).	40

Abbildung 21: <i>N,N'</i> -Bis-(1-nonyldecyl)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurebisimid (22).	40
Abbildung 22: Absorptionsspektren von 7 (schwarz) und 22 (blau).	41
Abbildung 23: Mechanismus des <i>Single Electron Transfer</i> (SET) zur Fluoreszenzlöschung.	44
Abbildung 24: Synthese der Perylenbisimide 23 und 24 .	45
Abbildung 25: Synthese des Perylenbisimids 25 als Referenzsubstanz.	45
Abbildung 26: Absorptionsspektren der Verbindungen 25 (schwarz), 24 (blau), 23 bzw. 27 (türkis) und Fluoreszenzspektrum von 25 ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rot), 23 ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (orange) und 24 ($\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) (rosa) in Chloroform.	47
Abbildung 27: Transientes Absorptionsspektrum der Verbindung 25 in Toluol (links) und Dichlormethan (rechts).	48
Abbildung 28: Transientes Absorptionsspektrum der Verbindungen 23 , 24 und 26 in Toluol (links) und Dichlormethan (rechts).	49
Abbildung 29: Struktur der Chromophore 26 und 27 .	49
Abbildung 30: Transientes Absorptionsspektrum der Verbindungen 27 in Toluol.	50
Abbildung 31: Schematische Darstellung der Energie-Niveaus von den CS-Zuständen der Diaden 23 bis 27 verglichen mit ihrem elektronisch angeregten Zustand.	52
Abbildung 32: Darstellung der Orbitale HOMO – 2, HOMO – 1, HOMO, LUMO (von unten nach oben) der Diaden 26 (links) und 27 (rechts) berechnet mit DFT-B3-LYP-Methode.	53
Abbildung 33: Darstellung des Mechanismus des Single-Electron-Transfer-Prozesses mit elektronenarmen (links, Typ 1) und elektronenreichen Substituenten (rechts, Typ 2).	54
Abbildung 34: Struktur der Standardverbindungen S-13 (3) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-tetramethylester (28).	56
Abbildung 35: Absorptionsspektren der Verbindungen 28 (schwarz) und 3 (blau), sowie Fluoreszenzspektren von 28 ($\lambda_{\text{exc}} = 443 \text{ nm}$) (violett) und 3 ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rot) in Chloroform.	57
Abbildung 36: Struktur des Breitband-Fluoreszenzfarbstoffs C25 (29).	58
Abbildung 37: Absorptionsspektren der Verbindung 29 (blau) und zum Vergleich von 3 (schwarz) und 34 (grün), sowie Fluoreszenzspektrum von 29 ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rot) in Chloroform.	59
Abbildung 38: Synthese des Imidazol-anellierten Farbstoffs OBISIM (4).	61

Abbildung 39: Absorptionsspektren der Verbindungen 3 (schwarz) und 4 (blau), sowie Fluoreszenzspektren von 3 ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (violett) und 3 ($\lambda_{\text{exc}} = 544 \text{ nm}$) (rot) in Chloroform.....	62
Abbildung 40: Synthese von OBISIM-MIMA (30).	62
Abbildung 41: Synthese des bichromophoren Farbstoffs 31	64
Abbildung 42: Absorptionsspektren der Verbindungen 31 (blau), und zum Vergleich 35 (grün) und 4 (schwarz) sowie Fluoreszenzspektrum von 31 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 528 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.....	65
Abbildung 43: Synthesestrategie für Bichromophor 33	67
Abbildung 44: Absorptionsspektren der Verbindungen 32 (blau), 34 (grün) und zum Vergleich 35 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 32 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) in Chloroform.....	68
Abbildung 45: Strukturen der Einzelchromophore 34 und 35	69
Abbildung 46: Synthese von Tetramethylphenylanilin (37).	69
Abbildung 47: Synthese des Perylenbisimid-Einzelchromophors 35	70
Abbildung 48: Synthese des Naphthalimid-Einzelchromophors 37	70
Abbildung 49: Energieübertragungsmechanismen in der Diade 32	71
Abbildung 50: Syntheseversuch für die Darstellung von 33	72
Abbildung 51: Synthese von Bichromophor 33	73
Abbildung 52: Absorptionsspektrum von 33 (blau) und zum Vergleich von 35 (grün) und 40 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 33 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 600 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.....	75
Abbildung 53: Synthese des Einzelchromophors 40	76
Abbildung 54: Synthese des Bichromophors 42	78
Abbildung 55: Absorptionsspektrum von 42 (blau) und zum Vergleich von 4 (grün) und 40 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 42 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 595 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.....	80
Abbildung 56: Struktur und Energieübertragungsmechanismus des „ortho-RET“-Bichromophors 43	82
Abbildung 57: Synthese des Bichromophors 43	83
Abbildung 58: Absorptionsspektrum von 43 (blau) und zum Vergleich von 46 (grün) und 35 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 43 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.....	85
Abbildung 59: Struktur des Bichromophor 45 mit linearer, nichtkonjugierter Spacereinheit.	86

Abbildung 60: Strukturen der beiden Einzelchromophore 35 und 46	87
Abbildung 61: Synthese von Einzelchromophor 46	88
Abbildung 62: Schema des Femtosekunden-Breitband-Absorptionsspektrometers. NOPA: non-collinear optical parametric amplifier; PC: Prismenkompressor; BBO: β -Bariumborat Kristall; WLG: Weisslichterzeugung; VA: variable Abschwächung (variable attenuator); FS: Quarz glass (fused silica); MCD: Multikanaldetektor (multichannel detector).....	90
Abbildung 63: Transientes Absorptionsspektrum des Modellsystems 43 in Chloroform. Darüberstehend zum Vergleich die Absorptionsspektren der Einzelchromophore 35 und 46 , sowie das Fluoreszenzspektrum der Peryleneinheit 35 in Chloroform.....	92
Abbildung 64: a) Zeitliche Entwicklung der Absorptionsänderung des GSB von Donor (Kreise und blaue Linie) und SE des Akzeptors (Quadrate und rote Linie) bei 435 nm der Diade 43 . b) Zeitliche Entwicklung der Anisotropie nahe dem isosbestischen Punkt bei 475 nm (gefittete graue Linie) und Verlauf der transienten Spektren nahe des isosbestischen Punkts (Fenster mit gelbem Hintergrund).....	94
Abbildung 65: Einfluss der Temperatur auf die FRET-Rate in einem <i>Pump-Probe-Experiment</i> (in Toluol). Die grauen Fehler-Balken illustrieren die Standardabweichung von drei Messreihen; die rote Linie entspricht dem Fit der gesammelten Daten.	96
Abbildung 66: Synthese des Bichromophors 48	98
Abbildung 67: Absorptionsspektrum von 48 (blau) und zum Vergleich von 49 (grün) und 25 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 48 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) (rechte Ordinate) in Chloroform.	100
Abbildung 68: Synthese des Einzelchromophors 49	101
Abbildung 69: <u>oben</u> : Transientes Spektrum der Diade 48 in Chloroform. <u>unten</u> : Zeitliche Entwicklung der Absorptionsänderung von der Stimulierten Emission der Akzeptor-Chromophore von 48 (grüne Punkte, graue Linie) und 52 (orange Punkte, schwarze Linie) bei einer Anregung von 435 nm.	102
Abbildung 70: Strukturen der Benzoperylentrisimide 46 und 50	103
Abbildung 71: Transiente Spektren der Verbindungen 46 , 50 und 45 (von oben nach unten) in Chloroform.....	104
Abbildung 72: Energieübertragungsmechanismen in Diade 48	105

Abbildung 73: Synthese des Bichromophors 52	106
Abbildung 74: Absorptionsspektrum von 52 (blau) und zum Vergleich von 53 (grün) und 54 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 52 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	107
Abbildung 75: Synthese der Einzelchromophore 53 und 54	108
Abbildung 76: Strukturen der Chromophore 7 und 55	110
Abbildung 77: Absorptionsspektrum von 7 (blau) und 55 (schwarz) (beide linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 55 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 345 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	111
Abbildung 78: Synthese des Bichromophors 57	112
Abbildung 79: Absorptionsspektrum von 57 (blau) und zum Vergleich 7 (schwarz) und 55 (grün) (beide linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 57 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 602 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	113
Abbildung 80: Absorptionsspektrum von 40 (blau) und 46 (schwarz) (beide linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 46 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	115
Abbildung 81: Syntheseroute 1 zur Darstellung des bichromophoren Farbsystems 58	116
Abbildung 82: Absorptionsspektrum von 59 (blau) und zum Vergleich von 34 (grün) und 46 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 59 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	118
Abbildung 83: Darstellung von Perylen-3,4-monoanhydrid (63).	119
Abbildung 84: Syntheseroute 2 zur Darstellung des bichromophoren Farbsystems 58	120
Abbildung 85: Absorptionsspektrum von 61 (blau) und zum Vergleich von 46 (grün) und 62 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 61 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	121
Abbildung 86: Syntheseroute 3 zur Darstellung des bichromophoren Farbsystems 58	123
Abbildung 87: Absorptionsspektrum von 58 (blau) und zum Vergleich von 46 (grün) und 40 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 58 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 601 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	125
Abbildung 88: Transientes Absorptionsspektrum des Modellsystems 58 in Chloroform. Darüberstehend zum Vergleich die Absorptionsspektren der Einzelchromophore 40 und 46 , sowie das Fluoreszenzspektrum der Terryleneinheit 40 in Chloroform.	126

Abbildung 89: Synthese des substituierten Naphthalimidderivats 69	128
Abbildung 90: Absorptionsspektrum von 69 (blau) (linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 69 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 369 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	129
Abbildung 91: Syntheseversuch des symmetrisch kernsubstituierten Terrylenbisimids 66 .	130
Abbildung 92: Struktur des 9,9'-Spirobifluoren (70) (links) und dem 9,9'-Spirobifluoren- 2-amin (71) (rechts).....	132
Abbildung 93: Struktur des symmetrisch substituierten Terrylenbisimids 72 .	133
Abbildung 94: Synthese der Kopplungskomponenten 73 und 74	133
Abbildung 95: Absorptionsspektren von 74 (blau) und 73 (schwarz) sowie Fluoreszenzspektrum von 74 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 486 \text{ nm}$); zum Vergleich die Absorptionsspektren von 34 (hellgrün) und 20 (grün) sowie das Fluoreszenzspektrum von 20 (rosa, $\lambda_{\text{exc}} = 486 \text{ nm}$).	134
Abbildung 96: Röntgenpulverdiffraktogramm von 73	135
Abbildung 97: Röntgenpulverdiffraktogramm von 74	136
Abbildung 98: Syntheseversuch von Terrylenbisimid 72 .	136
Abbildung 99: Synthese des Benzoperylentrisimids 77	137
Abbildung 100: Absorptionsspektrum von 77 (blau); zum Vergleich: Absorptionsspektrum von 46 (rosa) in Chloroform.	138
Abbildung 101: Röntgenpulverdiffraktogramm von 77	139
Abbildung 102: Synthese des Perylenbisimids 77 .	139
Abbildung 103: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) von 75 in Chloroform; zum Vergleich S-13 (3) (schwarz).	140
Abbildung 104: Röntgenpulverdiffraktogramm von 75	141
Abbildung 105: Synthese von Farbsystem 76	141
Abbildung 106: Absorptionsspektren von 76 (blau) und zum Vergleich 7 (schwarz), sowie Fluoreszenzspektrum von 76 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 601 \text{ nm}$) in Chloroform..	142
Abbildung 107: Röntgenpulverdiffraktogramm von 76	143
Abbildung 108: Struktur der Verbindungen 55 und 78	145
Abbildung 109: Absorptionsspektren der Verbindungen 55 (blau), S-13 (3) (schwarz) und 49 (grün) (linke Ordinate) sowie Fluoreszenzspektrum von 55 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 342 \text{ nm}$) (rechte Ordinate).....	146
Abbildung 110: Absorptionsspektren der Verbindungen 78 (blau), S-13 (3) (schwarz), 49 (grün) und 20 (türkis) (linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von	

78 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 352 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	146
Abbildung 111: Synthese des Farbsystems 81.	147
Abbildung 112: Absorptionsspektren der Verbindungen 81 (blau) und zum Vergleich 49 (schwarz) in ε (linke Ordinate), sowie Absorptionsspektrum von 78 (grün) in E_{rel} (rechte Ordinate) in Chloroform.	148
Abbildung 113: Röntgenpulverdiffraktogramm von 81.	149
Abbildung 114: Synthese der Diade 82.	150
Abbildung 115: Absorptionsspektren der Verbindungen 82 (blau) und 55 (türkis), sowie zum Vergleich von 49 (schwarz) und 81 (grün) in Chloroform.	151
Abbildung 116: Röntgenpulverdiffraktogramm von 82.	152
Abbildung 117: Synthese der Verbindungen 85 und 86.	153
Abbildung 118: Absorptionsspektrum von 86 (blau) und zum Vergleich von 81 (grün) und 49 (schwarz, dünn) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 86 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	154
Abbildung 119: Röntgenpulverdiffraktogramm von 86.	155
Abbildung 120: Absorptionsspektrum von 85 (blau) und zum Vergleich von 82 (grün) und 49 (schwarz, dünn) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 85 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	156
Abbildung 121: Röntgenpulverdiffraktogramm von 85.	157
Abbildung 122: Synthese der Verbindung 87.	158
Abbildung 123: Absorptionsspektrum von 87 (blau) und zum Vergleich von 82 (grün) und 49 (schwarz, dünn) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 87 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	159
Abbildung 124: Röntgenpulverdiffraktogramm von 87.	160
Abbildung 125: Synthese der bichromophoren Farbsysteme 89 und 90.	161
Abbildung 126: Absorptionsspektrum von 89 (blau) und zum Vergleich von 55 (grün) und 25 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 89 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	162
Abbildung 127: Röntgenpulverdiffraktogramm von 89.	163
Abbildung 128: Struktur von Chromophor 91.	163
Abbildung 129: Absorptionsspektrum von 90 (blau) und zum Vergleich von 90 (grün), 89 (türkis) und 25 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie	

Fluoreszenzspektrum von 90 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	164
Abbildung 130: Röntgenpulverdiffraktogramm von 90	165
Abbildung 131: Synthese des Farbsystems 92	166
Abbildung 132: Absorptionsspektrum von 92 (blau) und zum Vergleich von 55 (grün), 89 (türkis) und 25 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 92 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	167
Abbildung 133: Röntgenpulverdiffraktogramm von 92	168
Abbildung 134: Synthese der bichromophoren Farbsysteme 95 und 96	169
Abbildung 135: Absorptionsspektrum von 95 (blau) und zum Vergleich von 78 (grün) und 25 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 95 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	170
Abbildung 136: Röntgenpulverdiffraktogramm von 95	171
Abbildung 137: links: Substanz 95 in Methanol; rechts: Trockener Feststoff von Verbindung 95	171
Abbildung 138: Absorptionsspektrum von 96 (blau) und zum Vergleich von 95 (türkis) und 25 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 96 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	172
Abbildung 139: Röntgenpulverdiffraktogramm von 96	173
Abbildung 140: Synthese des bichromophoren Farbsystems 98	174
Abbildung 141: Absorptionsspektrum von 98 (blau) und zum Vergleich von 95 (türkis) und 25 (schwarz) (alle linke Ordinate), sowie Fluoreszenzspektrum von 98 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) (rechte Ordinate) in Chloroform.	175
Abbildung 142: Röntgenpulverdiffraktogramm von 98	176
Abbildung 143: Substanz 98 in Methanol	176
Abbildung 144: Größenverteilung der Nano-Partikel von 98 in Methanol durch DLS-Messung.	177
Abbildung 145: REM-Aufnahme der Nano-Partikel von 98 nach Abdampfen des Solvens Methanol.	178
Abbildung 146: Synthese des Farbsystems 100	179
Abbildung 147: Absorptionsspektrum von 100 (blau) und zum Vergleich von 20 (schwarz) (linke Ordinate), sowie Absorptionsspektrum von Benzothiadiazol (türkis) und Fluoreszenzspektren von 100 (rot,	

$\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) und zum Vergleich 20 (orange, $\lambda_{\text{exc}} = 482 \text{ nm}$) (alle rechte Ordinate) in Chloroform.....	180
Abbildung 148: Röntgenpulverdiffraktogramm von 100	181
Abbildung 149: Synthese des Farbsystems 101	182
Abbildung 150: Absorptionsspektrum von 101 (blau) und zum Vergleich von 20 (schwarz) und 100 (türkis) (alle linke Ordinate), sowie Absorptionsspektrum von 78 (grün) und Fluoreszenzspektren von 101 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 498 \text{ nm}$) und zum Vergleich 20 (orange, $\lambda_{\text{exc}} = 482 \text{ nm}$) und 100 (rosa) (alle rechte Ordinate) in Chloroform.	183
Abbildung 151: Röntgenpulverdiffraktogramm von 101	184
Abbildung 152: Röntgenpulverdiffraktogramm von 20	185

Lebenslauf

Andreas Martin Walter

M. Sc. Chemie

Persönliche Daten:

Geburtsdatum:	08.01.1981
Geburtsort:	Starnberg
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	Deutsch
Konfession:	römisch/katholisch

Schulbildung und Wehrdienst:

06/2000	Hochschulreife/Abitur
07/2000 – 06/2001	Wehrdienst in Mittenwald

Studium:

10/2001-12/2005	Bachelor-Studiengang Chemie und Biochemie an der LMU München
12/2005	Abschluss: Bachelor of Science Chemie
04/2006 – 03/2008	Master-Studiengang Chemie an der LMU München
03/2008	Master of Science Chemie Abschlussnote: 1,50 (sehr gut)
05/2008 – 05/2011	Promotion am Lehrstuhl für Organische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Heinz Langhals an der LMU München

Berufserfahrung:

2002

Werkstudent bei Degussa

Publikationen:

- ❖ H. Langhals, S. Poxleitner, O. Krotz, T. Pust, A. Walter, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4559-4562.
- ❖ H. Langhals, P. Knochel, A. Walter, A. Esterbauer, S. Zimdars, *Ger. Offen.* DE 102009048848.0 (09. Oktober **2009**).
- ❖ L. Flamigni, B. Ventura, A. Barbieri, H. Langhals, F. Wetzel, K. Fuchs, A. Walter, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13406-13416.
- ❖ H. Langhals, A. J. Esterbauer, A. Walter, E. Riedle, I. Pugliesi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16777–16782.
- ❖ H. Langhals, A. Walter, E. Rosenbaum, L. B-Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 11055-11059.
- ❖ I. Pugliesi, A. Walter, H. Langhals, E. Riedle, ‘Highly efficient energy transfer in a dyad with orthogonally arranged transition dipole moments: Beyond the Limits of Förster?’ in M. Chergui, D. Jonas, E. Riedle, R.W. Schoenlein, A. Taylor, (eds.), *Ultrafast Phenomena XVII*, Oxford University Press, Inc., New York **2011**, 343 – 345 ; ISBN-10 : 0199768374 ISBN-13 : 9780199768370.

5.4 Literaturverzeichnis

-
- ¹ H. Valladas, J. Clottes, J.-M. Geneste, M. A. Garcia, M. Arnold, H. Cachier, N. Tisnérat-Laborde, *Nature* **2001**, 413, 479.
- ² H. Biedermann, Knaurs Lexikon der Symbole, Droemer Verlag, München **1989**, 366, ISBN 3-453-02451-6.
- ³ J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), *CD Römpp Chemie Lexikon*, Version 1.0, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1995**.
- ⁴ M. Sadrai, L. Hadel, R. R. Sauers, S. Husain, H. Jespersen, J. D. Westbrook, G. R. Bird, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7988-7996.
- ⁵ H. G. Löhmannsröben, H. Langhals, *Appl. Phys. B* **1989**, B 48, 449-452.
- ⁶ H. Zollinger, *Color Chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, 2. Aufl., VCH Weinheim, **1991**.
- ⁷ H. Langhals, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1980**, 28, 716-718.
- ⁸ M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, W.A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, 257, 63-65.
- ⁹ M. Kardos, *D. R. P.* 276357, 14. Juni **1913**; *Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr.* **1917**, 12, 492; *Chem. Abstr.* **1914**, 8, 3243.
- ¹⁰ H. R. Schweizer, *Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte*, Springer-Verlag, Berlin **1964**, 385.
- ¹¹ G. Geissler, H. Remy, Hoechst AG, *Ger. Offen.* 1130099, **1959**; *Chem. Abstr.* **1962**, 57, P11346f.
- ¹² H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4641-4645.
- ¹³ S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225-230.
- ¹⁴ H. Langhals, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 2919-2922.

- ¹⁵ H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365-380.
- ¹⁶ H. Langhals, A. J. Esterbauer, S. Kinzel, *New J. Chem.* **2009**, 32, 1829-1832.
- ¹⁷ H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1309–1343.
- ¹⁸ H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, 44A, 1189–1193.
- ¹⁹ (a) T. Förster, *Naturwiss.* **1946**, 33, 166-175; *Chem. Abstr.* **1947**, 41, 36668. (b) T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, 6. Folge, 2, 55-75; *Chem. Abstr.* **1949**, 43, 31172. (c) T. Förster, *Z. Elektrochem.* **1949**, 53, 93-99; *Chem. Abstr.* **1949**, 43, 33629. (d) T. Förster, *Zeitschr. Naturforsch.* **1949**, 4a, 321-327; *Chem. Abstr.* **1950**, 44, 43074.
- ²⁰ D. Beljonne, C. Curutchet, G. D. Scholes, R. J. Silbey, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6583-6599.
- ²¹ H. Langhals, J. Gold, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 2832–2836.
- ²² S. Kirner, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2000**.
- ²³ S. Poxleitner, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2007**.
- ²⁴ A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2008**.
- ²⁵ T. Flatt, *U.S. 20080139813A1*, 12. Juni **2008**.
- ²⁶ H. Langhals, H. Jaschke, U. Ring, P. von Unold, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 143-145.
- ²⁷ H. Langhals, R. Kollefrath, J. Lindner, *Macromol. Rep.* **1995**, A32, 415-423.
- ²⁸ A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin **1995**, ISBN 3-11-012641-9.
- ²⁹ O. Krotz, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- ³⁰ F. Holtrup, G. Müller, H. Quante, S. De Feyter, F. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 219-225.

- ³¹ T. Sakamoto, C. Pac, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 94-98.
- ³² F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3959-3967.
- ³³ H. Langhals, S. Poxleitner, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 797-800.
- ³⁴ A. Walter, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- ³⁵ F. Süßmeier, H. Langhals, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 607-610.
- ³⁶ L. Feiler, H. Langhals, K. Pollborn, *Liebigs Ann.* **1995**, 1229-1244.
- ³⁷ A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927-2934.
- ³⁸ H. Langhals, W. Jona, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2110-2116.
- ³⁹ H. Langhals, T. Pust, *Z.Naturforsch.* **2010**, *65b*, 291-94.
- ⁴⁰ H. Langhals, S. Saulich, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5630-5643.
- ⁴¹ H. Langhals, A. Obermeier, Y. Floredo, A. Zanelli, L. Flamigni, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12733-12744.
- ⁴² L. Flamigni, B. Ventura, A. Barbieri, H. Langhals, F. Wetzel, K. Fuchs, A. Walter, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13406-13416.
- ⁴³ K. Fuchs, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- ⁴⁴ F. Wetzel, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- ⁴⁵ A. Zweig, W.G. Hodgson, W. H. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4124-4129.
- ⁴⁶ M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, **2006**, 624-627.
- ⁴⁷ J. F. Rabek, *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*, Wiley, New York, **1982**, Teil 1 und 2.

- ⁴⁸ W. H. Melhuish, *J. Phys. Chem.*, **1960**, *64*, 762-764.
- ⁴⁹ W. H. Melhuish, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 229-235.
- ⁵⁰ J. N. Demas and G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991-1024.
- ⁵¹ W. R. Dawson, M.W. Winsor, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 3251-3260.
- ⁵² S. Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals und L. B.-Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 172-174.
- ⁵³ S. Kinzel, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2010**.
- ⁵⁴ H. Langhals, *Molecular Devices. Chiral, Bichromophoric Silicones: Ordering Principles in Complex Molecules* in F. Ganachaud, S. Boileau, B. Boury (eds.), *Silicon Based Polymers*, p. 51-63, Springer **2008**, ISBN 978-1-4020-8527-7.
- ⁵⁵ S. B. Hanna, E. Hunziker, T. Saito, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1537-1548.
- ⁵⁶ T. Tsukinoki, H. Tsuzuki, *Green Chemistry*, **2001**, *3*, 37-38.
- ⁵⁷ J. E. Bullock, M. T. Vagnini, C. Ramanan, D. T. Co, T. M. Wilson, J. W. Dicke, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1794-1802.
- ⁵⁸ F. Chaignon, M. Falkenstrom, S. Karlsson, E. Blart, F. Odobel, L. Hammarstrom, *Chem. Commun.* **2007**, 64-66.
- ⁵⁹ H. Langhals, A. Walter, E. Rosenbaum, L. B.-Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, DOI: 10.1039/c1cp20467j.
- ⁶⁰ S. K. Lee, Y. Zu, A. Herrmanns, Y. Geerts, K. Müllen, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3513-3520.
- ⁶¹ H. Langhals, S. Poxleitner, O. Krotz, T. Pust, A. Walter, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4559-4562.
- ⁶² L. B.-Å. Johansson, H. Langhals, *Spectrochim. Acta* **1991**, *47A*, 857-861.

-
- ⁶³ a) Calculation code of MNDO: M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899–4907; b) J. J. P. Stewart, *Parametrization of MNDO (AM1): Program MOPAC* (version 6.0), program parameter: PRECISE, XYZ.
- ⁶⁴ D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836–850.
- ⁶⁵ A. Esterbauer, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2010**.
- ⁶⁶ H. Langhals, A. J. Esterbauer, A. Walter, E. Riedle, I. Pugliesi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16777–16782.
- ⁶⁷ U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schrieffer, C.F. Sailer, E. Riedle, *Appl. Phys. B.* **2009**, *96*, 215–231.
- ⁶⁸ U. Megerle, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2011**.
- ⁶⁹ M. Rauscher, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- ⁷⁰ I. Pugliesi, *Internal Seminar: Perylene Bisimide Dyads: Beyond Förster Resonant Energy Transfer*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2010**.
- ⁷¹ S. Zimdars, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2011**.
- ⁷² L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann.* **1995**, 1229–1244.
- ⁷³ F. Nolde, Q. Jianqiang, C. Kohl, N. G. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3959–3967.
- ⁷⁴ T. Weil, E. Reuther, C. Beer, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1398–1414.
- ⁷⁵ J. Zhang, G. Podoprygorina, V. Brusko, V. Böhmer, A. Janshoff, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2290–2297.
- ⁷⁶ W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1990**, 3, ISBN 3-540-52931-4.
- ⁷⁷ T. P. I. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1011–1065.

- ⁷⁸ C.-T. Chen, Y. Wei, J.-S. Lin, M. V. R. K. Moturu, W-S Chao, Y.-T. Tao, C.-H. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10992–10993.
- ⁷⁹ H. Langhals, P. Knochel, A. Walter, A. Esterbauer, S. Zimdars, Ger. Offen. DE 102009048848.0 (09. Oktober **2009**).
- ⁸⁰ T. Morikita, I. Yamaguchi, T. Yamamoto, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1862-1864.
- ⁸¹ C. G. Bangcuyo, U. Evans, M. L. Myrick, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7592-7594.
- ⁸² D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884- 2889.
- ⁸³ J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497-500.
- ⁸⁴ N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732–742.
- ⁸⁵ C. J. Rohbogner, G. C. Clososki, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1526-1530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1503 –1507.
- ⁸⁶ D. H. Hey, *J. Chem.Soc.* **1931**, 1581; T. H. James, J. M. Snell, A. Weissberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2084.